Journal für praktische Chemie

N. F. Band 158, Heft 1—8 22. März 1941

HERMANN STAUDINGER

dem hervorragenden Forscher und Lehrer,

dem Bahnbrecher

auf dem Gebiete der makromolekularen Chemie

zum 60. Geburtstag

am 23. März 1941

gewidmet

von Schülern, Mitarbeitern und Freunden

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg Pr.

Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr, II

Von **Robert Schwarz** und **Dietrich Pflugmacher**

(Eingegangen am 23. Januar 1941)

In unserer ersten Mitteilung über pyrogene Synthesen[1]) im Abschreckrohr hatten wir mitgeteilt, daß der Anlaß für unsere Untersuchungen in der erfolgreichen Umsetzung des Siliciumtetrachlorides zu höheren homologen Siliciumchloriden zu erblicken war. Infolgedessen war es ein besonders naheliegender Gedanke, unsere Methodik auch auf die Halogenverbindungen des Kohlenstoffs zu übertragen und mithin zunächst einmal zu versuchen, wie sich Tetrachlorkohlenstoff unter pyrogenen Verhältnissen im Abschreckrohr verhalten würde. Über die bei solchen Versuchen erzielten Ergebnisse soll im folgenden kurz berichtet werden.

Von älteren Arbeiten, die sich mit der thermischen Umsetzung von Kohlenstoffhalogeniden beschäftigen, seien die Arbeiten von Besson[2]), Löb[3]) und Nicodemus[4]) erwähnt. Löb ließ an elektrisch geheizten Platinspiralen die Dämpfe von CCl_4, $CHCl_3$ und C_2Cl_4 vorbeistreichen und erhielt als Reaktionsprodukte Tetrachloräthan, Hexachloräthan, Hexachlorbenzol und Pentachloräthan.

---

[1]) R. Schwarz u. D. Pflugmacher, J. prakt. Chem. [2] **156**, 205 (1940).

[2]) A. Besson, Bull. Soc. chim. France, Mém. [3] **9**, 175 (1893) und **11**, 917 (1894).

[3]) W. Löb, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **7**, 903 (1901).

[4]) O. Nicodemus, J. prakt. Chem. [2] **191**, 312 (1911).

1. Die Versuchsanordnung

Wir führten unsere Versuche in dem in der ersten Mitteilung beschriebenen Abschreckrohr durch und wählten als Transportgas für den Dampf des CCl_4 Wasserstoff, um auf diese Weise das bei der Zersetzung zu erwartende freie Chlor zu Chlorwasserstoff zu binden. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahme blieben immer noch beträchtliche Mengen an Chlor unumgesetzt, die zu einer starken Korrosion der Apparatur Anlaß gaben. Des öfteren wurde der Kupfermantel undicht und auch die Kupferanschlüsse des Silitstabes wurden bei einer längeren Versuchsdauer oberflächlich in Kupferchlorid verwandelt. Infolgedessen wurden nun diese Teile der Apparatur gegen Anschlüsse aus VIM-Stahl ausgetauscht, ein Material, daß sich als wesentlich widerstandsfähiger gegen Einwirkung von Chlor erwies. Auch die Silitstäbe waren bei den jetzigen Versuchen weniger resistent, sie wurden durch Eindringen von Kohlenstoff und Herauslösen von Silicium in ihrer Lebensdauer stark beeinträchtigt.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir einen Tetrachlorkohlenstoff (DAB 6), der vor jedem Versuch nochmals fraktioniert und in dem zwischen 77,0 und 77,5° übergehenden Anteil Verwendung fand. Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und durch P_2O_5 und konz. H_2SO_4 getrocknet. An das Abschreckrohr wurden vier Fallen geschlossen, von denen die erste ungekühlt blieb, die zweite und dritte auf $-80°$ mittels Kühlbädern von Methylenchlorid, die vierte mit flüssiger Luft auf $-180°$ gekühlt wurde. Die Temperatur des Silitstabes wurde mittels Thermoelements kontrolliert; sie betrug 600—650°. Die Dauer der Versuche lag zwischen 10 und 30 Stunden.

2. Reaktionsprodukte und ihre Aufarbeitung

In der ersten ungekühlten Falle erhielten wir eine dunkelbraune Flüssigkeit. Die Farbe des Kondensats in den beiden folgenden Fallen war heller. In der letzten Falle konnte ausschließlich Chlor und Chlorwasserstoff festgestellt werden. Diese beiden Verbindungen waren jedoch auch in beträchtlichen Mengen im Inhalt der vorhergehenden Fallen gelöst.

An der Innenwand des Abschreckrohres hatte sich eine lockere schwarze Masse abgesetzt.

Diese schwarze Masse wurde etwa 3 Stunden mit verd. Salzsäure gekocht und auf diese Weise von Kupferchlorid befreit. Nach Waschen und Trocknen wurde sie im Soxhletapparat mit Benzol extrahiert. Hierbei entstand eine goldgelbe Lösung, aus der beim Eindampfen gelbe, verfilzte, lange Nadeln erhalten wurden. Diese wurden mehrfach bei Anwesenheit von Tierkohle aus einem Benzol-Methanol-Gemisch umkrystallisiert, bis sie rein weiß waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 226°. Das Molekulargewicht nach Rast betrug 270. Die Analyse ergab

C 25,4% Cl 74,1%

Alle diese Daten stimmen auf Hexachlorbenzol (Schmelzpunkt 226°, M = 285). Der Extraktionsrückstand enthielt keine in irgendwelchen anderen Lösungsmitteln löslichen Stoffe. Er sah schwarz aus und bestand im wesentlichen nur aus Kohlenstoff.

Die Kondensate in den ersten drei Fallen wurden zunächst ohne, später mit Fraktionieraufsatz fraktioniert. Es zeigte sich, daß am Ende des Vorstoßes stets HCl austrat und sich ein weißer Niederschlag absetzte. Dieser wurde mit Flußsäure als SiO_2 identifiziert. Die niederen Fraktionen gaben bei erneutem Fraktionieren die gleichen Erscheinungen. Als eine von ihnen in einem Fläschchen mit Wasser geschüttelt wurde, erstarrte dieses unter starker HCl-Entwicklung zu Kieselgel. Die Kondensate enthielten also beträchtliche Mengen Siliciumchloride, die aus dem angegriffenen Silitstab stammten. In späteren Versuchen wurden daher die Kondensate vor dem Fraktionieren mit Wasser geschüttelt und so von den Siliciumverbindungen befreit. Bei der Fraktionierung des Inhalts der ersten Falle blieb ein brauner, in Tafeln krystallierender, stark aromatisch riechender Körper zurück. Er wurde aus Methanol umkrystallisiert und im Hochvakuum destilliert. Hierbei wurde festgestellt, daß der Stoff sublimierte. Er wurde in weißen Tafeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 187° lag. Diese Konstante, die Eigenschaft des Sublimierens, die Krystallform und der intensive Geruch stimmen mit den Eigenschaften von Hexachloräthan überein.

Das Kondensat der ersten Falle war in folgende Fraktionen zerlegt worden:

1. 74°, 2. 77—90°, 3. 92—96°, 4. 97—109°, 5. 114—120°, 6. 130—150°

Die Fraktionen 1—3 wurden mehrfach weiter fraktioniert, wobei die Molekulargewichte gemessen wurden.

Während jeder Destillation wurden einige Proben direkt in etwa 3 ccm fassende kleine langhalsige Ampullen destilliert, und zwar jeweils nur 4—5 Tropfen. Die Kölbchen waren leer gewogen, so daß die Stoffmenge bekannt war. Dann wurden sie, nachdem der Inhalt durch Eintauchen in flüssige Luft erstarrt war, an die in der Mitteilung I beschriebene Apparatur zur Dampfdichtebestimmung bei niederen Drucken angeschmolzen.

Da sich herausstellte, daß dieser Apparat infolge des hohen Lösungsvermögens der zu untersuchenden Dämpfe für Fett in der vorliegenden Form nicht geeignet war, wurde er in der Weise verbessert, daß an ihm alle Hähne durch Quecksilberventile nach Stock ersetzt wurden. Auch der Schliff zum Ansatz des Kölbchens mit der Substanz kam in Fortfall, indem dieses an die Apparatur angeschmolzen wurde.

Die Molekulargewichtsbestimmungen der Fraktionen 1—3 ergaben stets 153 = CCl_4. Die höheren Fraktionen konnten Dampfdichtebestimmungen nicht mehr unterworfen werden, da ihr Dampfdruck nicht groß genug war. Die Molekulargewichte wurden daher mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung ermittelt. Die Fraktionen 5 und 6 gaben bei erneuter Fraktionierung ein einheitliches Produkt von Sdp. = 120° und M = 164,3. Dies ließ auf Tetrachloräthylen, $CCl_2 = CCl_2$ schließen, dessen Molekulargewicht 164, und dessen Sdp. 120° beträgt. Die Fraktion 4 enthielt ein Gemisch von CCl_4 und $CCl_2 = CCl_2$.

Die Kondensate der zweiten und dritten Falle wurden in 3 Fraktionen zerlegt:

1. 72—74°, 2. 76—78°, 3. 116—121°, 4. Rückstand

Fraktion 1 war sehr gering; sie reichte gerade aus, um zwei Dampfdichtebestimmungen vorzunehmen: M = 133,2. Dies und der Siedepunkt von 72—74° deuteten auf Trichloräthan $CH_3 - CCl_3$ hin:

Gef.:	Sdp. 72—74°	M = 133,2
$CH_3—CCl_3$:	„ 74°	M = 133,5

Fraktion 2 erwies sich als CCl_4, Fraktion 3 als $CCl_2 = CCl_2$, der Rückstand bestand aus C_2Cl_6.

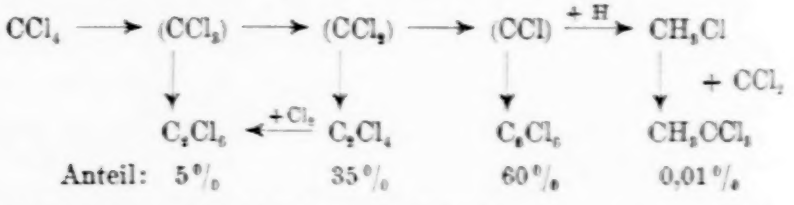
Bei einer pyrogenen Zersetzung von Tetrachloräthan hatte O. Nicodemus[1]) auch ein Trichloräthylen $CHCl = CCl_2$ gefunden. Wir fahndeten infolgedessen nach diesem Stoff und suchten ihn, seinem Siedepunkt von 88° entsprechend, in der Fraktion der ersten Falle. Als Nachweisreaktion wird für diese Verbindung die Umsetzung mit Quecksilbercyanid angegeben[2]). Die in Frage kommende Fraktion wurde 36 Stunden mit einer Lösung von 25 g $Hg(CN)_2$ und 11,5 g KOH in 100 g H_2O geschüttelt. Der ölige Anteil wurde abgetrennt, mit $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. Da kein Rückstand hinterblieb, hatte sich auch nichts von der zu erwartenden Quecksilberverbindung $Hg\begin{matrix}CCl = CCl_2\\CCl = CCl_2\end{matrix}$ gebildet. Trichloräthylen war also unter unseren Versuchsbedingungen nicht entstanden.

Was die quantitativen Verhältnisse bei der pyrogenen Reaktion anlangt, so setzten sich etwa 86% des eingesetzten CCl_4 um. In den Reaktionsprodukten waren prozentual die einzelnen Stoffe in folgender Weise vertreten:

C_6Cl_6 60%, C_2Cl_4 35%, C_2Cl_6 5%, CH_2CCl_2 etwa 0,01%.

3. Diskussion der Versuchsergebnisse

Für den Reaktionsverlauf möchten wir die Annahme machen, daß das CCl_4-Molekül stufenweise unter Bildung von Radikalen abgebaut wird, die sich ihrerseits polymerisieren:



Wesentlich ist hierbei, daß das Radikal CCl zum Hexachlorbenzol zusammentritt und auf diese Weise die Bildung langgliedriger offener Ketten unterbindet. Die bei einem Vergleich

[1]) O. Nicodemus, J. prakt. Chem. [2] **83**, 312 (1911).

[2]) K. A. Hofmann u. H. Kirmreuther, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 315 (1908).

zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Siliciumtetrachlorid sich herausstellende überragende Fähigkeit des Siliziums zur Kettenbildung findet also ihre Erklärung in dem Umstand, daß der Kohlenstoff bei einer gleichgearteten Reaktion Ringbildung zum aromatischen System vorzieht. Die Bildung des teilweise chlorierten Moleküls $CH_3.CCl_3$ ist wohl am einfachsten so zu deuten, daß aus dem CCl-Radikal und Wasserstoff zunächst Monochlormethan wird, das mit dem Radikal CCl_2 unter Wanderung des Chlors zum teilweise chlorierten Äthan zusammentritt.

Dieser Vorgang ist völlig untergeordneter Natur, weil offenbar die Polymerisation des CCl zum C_6Cl_6 mit großer Geschwindigkeit verläuft und so eine zweite Reaktion wie die Hydrierung zu kurz kommen läßt. Die geringen Mengen von Hexachloräthan — das zu einem Teil wohl auch noch durch Chlorierung des Tetrachloräthylens entsteht — deuten an, daß das in erster Stufe gebildete CCl_3-Radikal sehr unbeständig ist und schnell zu CCl_2 weiter abgebaut wird. Auch dieses Gebilde ist thermisch sehr labil und geht zum größeren Teil in das letztmögliche Radikal CCl über, aus dem dann das Hauptprodukt der pyrogenen Synthese, das Hexachlorbenzol, zu entstehen vermag.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Arbeit mit Geldmitteln unterstützte, sind wir zu großem Dank verpflichtet.

Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule Karlsruhe

Über Nitrierung und Denitrierung von Pektinstoffen

Von **Hans Bock, Josef Simmerl** und **Max Josten**

(Eingegangen am 12. Februar 1941)

A. Nitrierung der Pektinstoffe

Die Pektinstoffe, welche im Pflanzenreich sehr verbreitet sind und dort wichtige Funktionen zu erfüllen haben, gehören ihrem chemischen Aufbau nach in das Gebiet der hochmolekularen Naturstoffe. Durch die Arbeiten von F. A. Henglein und Mitarbeitern [1]) konnte in den letzten Jahren gezeigt werden, daß das Pektin polymerhomologe Reihen methylierter Galakturonsäureketten darstellt [2]), die sich in physikalischer Mischung mit den sie stets in den Pflanzen begleitenden Pentosanen und Hexosanen befinden [3]).

Es ist bekannt, daß durch die Einwirkung von hochkonzentrierter Salpetersäure auf Pektinstoffe oder pektinhaltige Pflanzenmaterialien eine Veresterung der OH-Gruppen der Polygalakturonsäure stattfindet [1]). Das dabei entstehende Pektinnitrat, in Analogie zu Nitrocellulose Nitropektin genannt, ist charakterisiert durch sein Molekulargewicht, durch den Stickstoffgehalt und den Methoxylgehalt, deren Werte nicht nur von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, sondern auch weitgehend von den Nitrierungsbedingungen abhängig sind. Die Veresterung von Pektinstoffen mit Salpetersäure ist von einer Reihe von Versuchsfaktoren, wie Nitrierungsdauer und Nitrierungstemperatur, von der Konzentration der reagierenden Stoffe (spez. Gewicht der Salpetersäure), ferner von der Korngröße des Trockenpektins und der intensiven Durchmischung von Pektin und Säure durch Rühren beeinflußt. Alle diese

Bedingungen sind mitverantwortlich für den Veresterungsgrad sowie für die Spaltung der Galakturonsäureketten während der Reaktion.

1. Nitrierung von Trockenpektin

a) *Der Einfluß der Nitrierungstemperatur*

Nitrierungsdauer: 1 Stunde; spez. Gew. der HNO_3: $s = 1{,}51$; Verhältnis HNO_3 zu Pektin = 100 ccm : 1 g; Pektinart: Apfeltrockenpektin.

Temp. (°C)	η_{sp}/c_{gm}	% N	Ausbeute an Nitropektin
10	60,8	10,6	sehr gut
20	58,4	10,6	„ „
30	52,1	10,3	gut
50	37,0	9,2	mäßig
80	31,9	7,2	schlecht

Zwischen 10—20° verläuft die Nitrierung am schonendsten, während bei einer Nitrierungstemperatur über 20° bei sonst konstanten Nitrierungsbedingungen sowohl der Stickstoffgehalt als auch die Molekülgröße und Ausbeute an Nitropektin sinkt. Mit dem Stickstoffgehalt parallel vermindert sich auch die Löslichkeit von Nitropektin in Aceton. Die Abnahme der Ausbeute an wasserunlöslichem Nitropektin bei steigender Nitrierungstemperatur ist ein Zeichen dafür, daß das Nitropektin bei höheren Nitrierungstemperaturen zum Teil so stark abgebaut wird, daß die entstehenden Spaltstücke wasserlöslich werden.

b) *Einfluß der Nitrierungsdauer*

Nitrierungstemperatur: 20°; spez. Gew. der HHO_3: $s = 1{,}51$; Verhältnis Pektin : Salpetersäure = 1 g : 100 ccm.

Dauer der Nitrierung in Stdn.	η_{sp}/c_{gm}	% N	Löslichkeit in Aceton
1/2	49,9	9,4	gut
3/4	53,4	9,8	sehr gut
1	55,7	10,1	„ „
1 1/2	55,4	10,1	„ „
3	50,7	9,6	gut
6	48,0	9,0	mäßig
9	47,7	9,0	„
12	47,2	8,9	„

Die Versuchsergebnisse zeigen deutlich, daß die beste Nitrierungsdauer von Trockenpektin bei sonst konstanten Be-

dingungen unter möglichster Schonung 1 Stunde beträgt. Nitrierzeiten, welche unterhalb 1 Stunde liegen, bewirken eine zu niedrige Ausbeute an völlig nitriertem Pektin. Eine längere Nitrierungsdauer als 1 Stunde bewirkt einen Abbau des Nitropektins und zugleich auch eine Abnahme des Stickstoffgehaltes und damit eine Abnahme der Acetonlöslichkeit und der Ausbeute an wasserunlöslichem Nitropektin.

c) *Nitrierung von Pektin mit Salpetersäure von verschiedenem spez. Gewicht*

Nitrierungsdauer: 1 Stunde; Nitrierungstemperatur: 20° C; Verhältnis Pektin : Salpetersäure = 1 g : 100 ccm; Pektinart: Citruspektin.

Spez. Gew. von HNO_3	η_{sp}/c_{gm}	% N	Löslichkeit in Aceton
über 1,52	77,6	10,0	sehr gut
1,51	74,6	9,1	gut
1,49	55,3	8,9	mäßig
1,46	41,2	7,3	sehr schlecht
1,40	28,0	—	„ „

Henglein und Schneider[3]) haben gefunden, daß der Stickstoffgehalt des Nitropektins mit fallendem spezifischen Gewicht der Salpetersäure abnimmt. Wie die Versuchsergebnisse obiger Tabelle zeigen, sinkt mit dem Stickstoffgehalt auch das Molekulargewicht sowie die Löslichkeit des veresterten Produktes in Aceton. Parallel damit ist auch eine Abnahme der Ausbeute an Nitropektin festzustellen. Diese Abhängigkeit des Abbaugrades bei der Nitrierung von dem spez. Gewicht und damit dem N-Gehalt der zur Nitrierung des Pektins verwendeten Salpetersäure hat nicht nur Interesse für eine technische Herstellung von Nitropektin, sondern auch für die analytische Bestimmung der Pektinstoffe[4]). Wie bekannt[5]), ist die Festigkeit eines Pektingelees bei sonst gleichen Bedingungen von dessen Molekülgröße abhängig. Die Güte des Gelees in Beziehung auf seine gelierende Wirkung kann daher durch Bestimmung seines Molekulargewichtes, gemessen über das Nitropektin[6]), ermittelt werden. Es geht aus der obigen Tabelle hervor, daß natürlich nur solche Molekulargewichtsbestimmungen restlos miteinander verglichen werden können, bei denen die Nitrierung der Pektine mit derselben Säure, und zwar mit einer möglichst hochprozentigen Säure, ausgeführt werden.

d) *Löslichkeit von Nitropektin in Salpetersäure*

Bei der Nitrierung löst sich das Pektin bzw. Nitropektin größtenteils in der Salpetersäure auf. Der in Salpetersäure ungelöste, aber ebenfalls nitrierte und in Aceton lösliche Rückstand weist ein höheres Molekulargewicht auf als der gelöste Anteil; z. B. hatte von einem Nitropektin, dessen Durchschnittsmolekulargewicht zu 55 000 festgestellt wurde, der in Salpetersäure vollkommen gelöste Teil ein Molekulargewicht von 44 000, der in der Salpetersäure ungelöste Anteil ein solches von 88 000. Die Löslichkeit selbst ist nach unseren Beobachtungen noch von den übrigen Nitrierungsbedingungen abhängig.

Diese Tatsache ist von Bedeutung für die Herstellung von Nitropektin durch direkte Nitrierung pektinhaltiger Pflanzenmaterialien, da hierbei nur die in Salpetersäure gelösten Teile des Nitropektins, also die Nitropektine von geringerem Molekulargewicht, durch Abtrennen der Nitropektin–Salpetersäurelösung von den übrigen darin unlöslichen, mehr oder weniger mitnitrierten Pflanzenteilen gewonnen werden. Die höchsten bisher erhaltenen Molekulargewichte für die einzelnen Pektine (Obstpektine, Rübenpektine, Flachspektine) wurden durch direkte Nitrierung der betreffenden Pflanzenmaterialien erhalten, ohne vorherige Isolierung des Pektins, da diese immer einen Abbau zur Folge hat[7]). Weil jedoch bei der unmittelbaren Nitrierung von Pflanzenteilen gerade die größten Pektinmoleküle nicht als Nitropektin in Lösung gehen, ist anzunehmen, daß in der Pflanze Pektine von bedeutend höherem Molekulargewicht vorhanden sind, als bisher ermittelt wurde.

2. Direkte Nitrierung von Pektinsaft

In der bis jetzt vorliegenden Pektinliteratur wird die Herstellung von Nitropektin durch Veresterung von Pektinstoffen entweder durch Behandlung von trockenem Pektin mit konz. Salpetersäure oder durch direkte Nitrierung von pektinhaltigem Material, wie Rübenschnitzel, Apfeltrester usw. vorgenommen. Es zeigte sich jedoch, daß auch eine direkte Nitrierung von Pektinsäften unter gewissen Bedingungen möglich ist. Bei der Nitrierung von Trockenpektin löst sich das Pektin bzw. Nitropektin in der konz. Salpetersäure nicht vollständig auf. Eine weitgehend homogene Nitrierung wird durch

direkte Nitrierung wäßriger Pektinlösungen erreicht. Durch die Mischung des Pektinsaftes mit der konz. Salpetersäure steigt die anfängliche Nitrierungstemperatur infolge der zusätzlich auftretenden Verdünnungswärme der Salpetersäure mit Pektinsaft je nach der Pektinsaftkonzentration und dem Nitrierverhältnis von Pektinsaft zu Salpetersäure. Neben dieser Temperaturerhöhung bedingt der Wassergehalt des Pektinsaftes eine entsprechende Verdünnung der Salpetersäure und damit eine gesteigerte Hydrolysenwirkung der Salpetersäure. Auffallend dabei ist vor allem, daß diese Hydrolysenwirkung der Salpetersäure bei weitem nicht so stark in Erscheinung tritt, wie dies auf Grund der Untersuchungsresultate der Nitrierung von Trockenpektin mit Salpetersäure von verschiedenem spezifischen Gewicht zu erwarten wäre. Die Herstellung eines Nitropektins aus Pektinsaft ist ebenso wie die Nitrierung von Trockenpektin von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängig.

a) *Abhängigkeit des Molekulargewichtes bei der Nitrierung von Pektinsaft von der Zeitdauer der Nitrierung*

10 %-iger Apfelpektinsaft wurde bei 20° im Volumverhältnis von Pektinsaft zu Säure = 1 : 10 bei verschiedenen Zeiten nitriert

Nitrierungsdauer (Minuten)	η_{sp}/c_{gm}	% N	Löslichkeit
15	25,3	9,0	mäßig
30	30,9	9,2	„
45	38,0	9,5	gut
60	41,2	9,9	sehr gut
90	37,8	10,2	„ „

b) *Einfluß der Konzentration wäßriger Pektinlösungen auf die Nitrierung*

Nitriert wurde je 1 Stunde bei 20°. Nitrierverhältnis Säure zu Pektinsaft = 10 : 1 (V. E.).

Konzentration der Pektinlösung in Gew. %	η_{sp}/c_{gm}	% N	Löslichkeit in Aceton
< 5	—	—	(wasserlöslich)
5	23,1	—	gut löslich
7,5	28,7	9,6	„ „
8,5	32,4	9,73	„ „
10	37,0	9,8	„ „
12,5	37,4	9,75	„ „
15,0	37,6	9,85	„ „

c) *Nitrierung bei verschiedenem Verhältnis Pektinsaft : Säure*

Nitrierungsdauer 1 Stunde; Nitrierungstemperatur 20°

Pektinsaft : HNO_3 (V. E.)	η_{sp}/c_{gm}	Ausbeute an Nitropektin, bezogen auf den Trockengehalt des Pektinsaftes
1 : 2,5	37,9	sehr schlecht
1 : 5	42,7	gut
1 : 7,5	44,6	„
1 : 10	44,2	„
1 : 12,5	44,3	„

d) *Direkte Nitrierung von Pektinsaft mit Mischsäure*

Pektinart: Apfelpektinsaft. Zusammensetzung der Mischsäure: 20% $H_2SO_4 + 80\%$ HNO_3. Nitrierverhältnis Mischsäure : Pektinsaft = 10 : 1 (V. E.). $HNO_3 : s = 1{,}51$; $H_2SO_4 : s = 1{,}84$.

Nitrierungsdauer	η_{sp}/c_{gm}	% N
2	40	9,4
5	35,8	10,0
30	28,7	10,2
60	24,9	10,5

Vergleicht man die Nitrierung von Trockenpektin mit der Nitrierung wäßriger Pektinlösungen, so ergibt sich übereinstimmend, daß zur Erzielung eines hohen Veresterungsgrades unter möglichster Schonung der Molekulargröße eine Nitrierungsdauer von 1 Stunde am günstigsten ist. Ein Zusatz von Schwefelsäure zur Salpetersäure bewirkt bei der Nitrierung von Pektinlösungen eine Beschleunigung der Reaktion. Da der Wassergehalt der Pektinlösung eine Verdünnung der Salpetersäure und damit einen Abbau des Nitropektins zur Folge hat, ist das Molekulargewicht des Nitropektins von der Konzentration der Pektinlösung und von der Menge der Salpetersäure abhängig, die zur Nitrierung einer bestimmten Menge Pektinlösung verwendet wird. Doch halten sich die Unterschiede im Abbau bei Konzentrationen der Pektinlösung über 10% und bei Anwendung eines großen Überschusses an Salpetersäure in kleinen Grenzen.

Wie bei anderen hochmolekularen Stoffen, ist auch bei den Nitropektinen eine Reihe von Eigenschaften, wie z. B. die Fähigkeit, Fäden und Filme zu bilden, sowie die Löslichkeit der veresterten Produkte in Aceton, vom Molekulargewicht bzw. dem Veresterungsgrad des unter bestimmten Bedingungen her-

gestellten Nitropektins abhängig. Auch die Zusammensetzung des polymerhomologen Gemisches ist für eine Reihe von Eigenschaften von Bedeutung. Es ist daher, wie aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, bei der Herstellung von Nitropektin, selbst wenn eine weitgehend einheitliche Zusammensetzung des Ausgangsprodukts angenommen wird, nötig, die Nitrierung immer unter ganz bestimmten Bedingungen vorzunehmen, um ein Nitropektin zu erhalten, welches die für einen bestimmten Verwendungszweck stets gleichbleibenden, reproduzierbaren Eigenschaften aufweist. Dies wird erschwert durch die Tatsache, daß die zur Herstellung von Nitropektin als Ausgangsmaterial geeigneten Pektine in bezug auf Molekülgröße, Methoxylgehalt, sowie nach Menge und Art der Begleitstoffe (Pentosane und Hexosane) stark voneinander abweichen. Diese Unterschiede sind einmal bedingt durch die Herkunft des Ausgangsmaterials (Art der Pflanzen und Reife der Früchte), andererseits durch dessen Behandlung für die Pektingewinnung und die Gewinnungsmethoden des Pektins selbst.

B. Denitrierung von Nitropektin

Die Pektinstoffe sind aus einer Reihe von Verbindungen, die teilweise in genetischem Zusammenhang miteinander stehen, zusammengesetzt. Diese Stoffe weisen ein weitgehend ähnliches Verhalten hinsichtlich der Löslichkeit auf, so daß die Polygalakturonsäure, die den wertgebenden Bestandteil der Pektinstoffe darstellt[3], nur schwer durch Umfällen von den Begleitstoffen (Arabinose und Galaktose) abzutrennen ist. Eine weit bessere Möglichkeit zur Abtrennung der Polygalakturonsäure von Araban besteht in der Überführung des Pektins in Nitropektin. Dieses Nitropektin ist durch die Nitrierung schon weitgehend von den angeführten Begleitstoffen befreit und läßt sich, wie aus den Konstitutionsbestimmungen hervorgeht[2], durch Umfällen vollständig reinigen. Da reine wasserlösliche Polygalakturonsäure in mancher Hinsicht von großem Interesse ist, ist durch die Nitrierung und eine anschließende Denitrierung der Pektinstoffe ein Weg gegeben, dieselbe herzustellen.

Als bestes Denitrierungsmittel erwies sich nach unseren Versuchen Ammoniumsulfid. Diese Denitrierung mit Ammoniumsulfid, bzw. mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff,

wurde näher untersucht. Da eine Reihe von Eigenschaften der Polygalakturonsäure weitgehend von ihrer Molekülgröße abhängig sind, muß die Denitrierung nach einem Verfahren durchgeführt werden, das die Molekülgröße möglichst unverändert läßt, d. h. die Denitrierung muß unter möglichst schonenden Bedingungen bei möglichst kurzer Reaktionszeit vorgenommen werden.

Bei allen chemischen Reaktionen spielt die Oberfläche und die Durchdringungsfähigkeit der reagierenden Substanzen eine große Rolle. Im besondern Maße ist dies bei den hochmolekularen Stoffen der Fall, wenn sie in heterogenen Systemen (fest-flüssig) vorliegen. Bei diesen Reaktionen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der Diffusion der mit den hochmolekularen Stoffen reagierenden Lösung in das Innere des Gefüges ab. Dementsprechend kann die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt werden, indem man die Stoffe in möglichst feiner Verteilung zur Reaktion bringt und gleichzeitig in fortwährender Bewegung hält, um eine Konzentrationsabnahme der reagierenden Flüssigkeit an den Phasengrenzen zu verhindern.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte kommen für die Denitrierung mit Ammoniumsulfid folgende Möglichkeiten in Frage:

1. Einwirkung von Ammoniumsulfid auf in Aceton gelöstes Nitropektin

Nitropektin mit einem Stickstoffgehalt von 8—10% ist in Aceton löslich und liegt daher in größtmöglicher Verteilung vor. Es ist jedoch unmöglich, das Nitropektin in Lösung vollständig zu denitrieren, da durch Zugabe von wäßriger Ammoniumsulfidlösung zunächst die höchstmolekularen Anteile aus dem entstehenden Aceton-Wassergemisch ausgefällt werden und danach sofort durch die augenblicklich einsetzende denitrierende Wirkung von Ammonsulfid der Rest des in Lösung befindlichen Nitropektins — da der Stickstoffgehalt schon unter 8% sinkt — ausflockt. Auf diese Art wurden Denitrierungsprodukte mit 1—2% Stickstoff erhalten.

2. Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Nitropektin in wäßriger Aufschlämmung

a) *Denitrierung von getrocknetem, fein zerkleinertem Nitropektin*

Da Nitropektin mit einem geringen Stickstoffgehalt (unter 2 %) mit Wasser quellbar und schließlich löslich ist, tritt bei der Denitrierung in wäßriger Aufschlämmung durch Auflösen des beinahe oder vollständig denitrierten Anteils eine stetige Erneuerung der Oberfläche ein. Bei der Einwirkung von Ammoniumsulfid auf eine Aufschlämmung von getrocknetem, fein zerkleinertem Nitropektin löst sich dieses allmählich in Wasser auf, ein Zeichen dafür, daß die NO_2-Gruppen zum größten Teil abgespalten sein müssen und daß wasserlösliches Pektin entsteht. Es läßt sich durch gleichzeitiges Rühren der Aufschlämmung ein Pektin erhalten, das nur noch 0,2 % Stickstoff enthält.

b) *Denitrierung von frisch gefälltem, wasserfeuchtem Nitropektin*

Bei der Herstellung von Nitropektin fällt die in Salpetersäure gelöste, nitrierte Polygalakturonsäure durch Eingießen in Wasser in flockiger, voluminöser Form (Einschluß von viel Flüssigkeit) aus. Bei der Trocknung dieses wasserfeuchten, ausgewaschenen Materials tritt ähnlich wie bei anderen Kolloiden eine Verklebung der Fibrillen ein, so daß die Diffusion und damit das Eindringen der reagierenden Ionen behindert wird und nur langsam vor sich geht. Bringt man jedoch das Nitropektin in frisch ausgefälltem, wasserfeuchtem Zustand ohne vorherige Trocknung zur Reaktion, so ist eine viel bessere Durchdringung der reagierenden Flüssigkeit gewährleistet. Die Denitrierung dieses wasserfeuchten Nitropektins führte gegenüber der Denitrierung des getrockneten Materials zu besseren Ergebnissen (0,08—0,09 % Stickstoff). Durch intensives Bewegen der Flüssigkeit (Schütteln oder Rühren) wird die Reaktion in günstigem Sinne beeinflußt.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen, die nach diesen Gesichtspunkten ausgeführt wurden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das beste Verfahren zur Denitrierung von Nitropektin das Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Aufschlämmung von frisch gefälltem,

wasserfeuchtem Material in wäßriger Lösung von Ammoniumsulfid darstellt. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff geschieht dabei bis zur Sättigung der ammoniakalischen Lösung. Sobald das Nitropektin, das sich mit der ammoniakalischen Lösung in einem geschlossenen Gefäß befindet, bis zu dem unter den sonstigen herrschenden Bedingungen möglichen Stickstoffgehalt denitriert ist, verlangsamt sich der Gasstrom und hört schließlich gänzlich auf.

Ausgangsmaterial: nitriertes Pektin mit einem Stickstoffgehalt von 9—10%, in Aceton gelöst, trocken oder wasserfeucht (frisch gefällt) unter starkem Rühren mit verd. Ammoniumsulfidlösung und H_2S zur Reaktion gebracht.

Nitropektin	Denitrierungszeit	N-Gehalt des denitrierten Produktes
Gelöst in Aceton . . .	3 Stdn.	2—3%
Getrocknet u. in Wasser aufgeschlämmt . . .	3 Stdn.	0,2%
Frisch gefällt in Wasser aufgeschlämmt . . .	3 Stdn.	0,09%

3. Einfluß von Temperatur und Konzentration der Sulfidlösung

Wie aus dem vorhergehenden Abschnitt hervorgeht, hängt die Vollständigkeit der Denitrierung von dem Verteilungsgrad des Nitropektins in der Flüssigkeit ab. Zur Herstellung einer Polygalakturonsäure durch Denitrierung von Nitropektin unter möglichster Erhaltung der Molekülgröße sind jedoch noch andere Bedingungen zu beachten. Die Einwirkung von Säure und Lauge auf Nitropektin sowie auch auf Pektin ist mit einem Abbau der großen Moleküle verbunden. Dieser Abbau hängt ab von der Einwirkungsdauer, der Konzentration der betreffenden Säure und Lauge und von der Temperatur. Aus diesem Grunde müssen einerseits solche Reaktionsbedingungen gewählt werden, welche die Denitrierung in einer möglichst kurzen Zeit gestatten (feiner Verteilungsgrad des Nitropektins), andererseits muß die Konzentration und Temperatur der ammoniakalischen Lösung in gewissen Grenzen gehalten werden.

Zur Ermittlung dieser Bedingungen wurde frisch gefälltes, gewaschenes Nitropektin aus Citruspektin (Molekulargewicht 129000) und

Apfelpektin (Molekulargewicht 69000) im Verhältnis von 1 g in 200 ccm Wasser (mit 3 bzw. 8% NH_3-Gehalt) unter Einleiten von H_2S unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen im geschlossenen Gefäß bis zum Aufhören des Gasstromes behandelt.

Nitropektinart	Apfelnitropektin		Citrusnitropektin	
Denitrierungstemperatur . .	20°	26°	15°	20°
Konzentration der NH_3-Lösung	8%	8%	3%	3%
Denitrierung beendet nach . .	30 Min.	15 Min.	$2^1/_2$ Stdn.	2 Stdn.
Molekulargewicht des denitrierten Produktes	14200	5000	99300	99000
% N nach der Denitrierung .	0,2	—	0,14	0,08

Aus der Tabelle läßt sich erkennen, daß bei höheren Temperaturen der Abbau viel stärker ist als bei niederen. Dies ist der Fall bei Temperaturen über 20°; unter 20° tritt der Unterschied im Abbau auch bei langer Dauer der Einwirkung nicht mehr stark in Erscheinung. Ähnliche Ergebnisse brachten auch die Untersuchungen über den Temperatureinfluß bei der Nitrierung von Pektin. Sowohl die Nitrierung als auch die Denitrierung wird am besten bei einer Temperatur zwischen 5 und 15° ausgeführt. Die Konzentration der ammoniakalischen Lösung muß gering gehalten werden. Bei einer Konzentration von 8% Ammoniak werden die Moleküle sehr stark abgebaut; auch bei einer Konzentration von 3% NH_3 tritt noch ein Abbau, allerdings wesentlich geringer, in Erscheinung. Eine Erhöhung der Temperatur und der Konzentration der Ammoniumsulfidlösung bewirken eine Verkürzung der Reaktionszeit. Diesem Vorteil steht jedoch der Molekülabbau gegenüber.

Daraus ergibt sich für die Denitrierung zweckmäßig die Anwendung von verdünnter Ammonsulfidlösung und unter geringem Überdruck eingeleitetem Schwefelwasserstoff bei Temperaturen zwischen 5 und 15°.

Experimentelle Durchführung der Denitrierung und Reinigung der Polygalakturonsäure

Apparatur: Kippscher Apparat zur Erzeugung von Schwefelwasserstoff; Gaswaschflasche; als Reaktionsgefäß ein Dreihals-Rundkolben; die 3 Gummistopfen sind einfach durchbohrt und schließen das Gaseinleitungsrohr, den Jenaer Rührer

mit Glasführung sowie den Tropftrichter luftdicht an das Reaktionsgefäß; der Reaktionskolben befindet sich in einem Kühlbad (5—15°).

Denitrierung: Die viel Wasser enthaltende, frisch gefällte und ausgewaschene Aufschlämmung von Nitropektin wird mit etwa der 100-fachen Menge Wasser im Kolben verrührt. Zu dieser Aufschlämmung gibt man durch den Tropftrichter $^1/_{10}$ des Volumens konzentrierte (bei 15° gesättigte) Ammoniumsulfidlösung und schickt kurze Zeit einen lebhaften Strom Schwefelwasserstoff durch die Apparatur zur Vertreibung der Luft. Nun wird der Hahn des Tropftrichters geschlossen, die Verbindung zum Kipp bleibt offen. Es ist darauf zu achten, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstromes von Anfang an nicht zu groß ist. Die Denitrierung ist beendet, sobald der Gasstrom zum Stillstand gekommen ist. Die wäßrige Lösung enthält das denitrierte Produkt in gelöster Form, das überschüssige Ammoniumsulfid und Schwefelwasserstoff, sowie den bei der Denitrierung durch Oxydation aus Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfid entstandenen freien Schwefel, der in fein verteilter, zum Teil kolloidaler Form vorliegt und sich nur schwer abtrennen läßt.

Die Aufarbeitung: Zum Ausfällen des denitrierten Produktes gießt man die filtrierte Lösung (denitriertes Nitropektin, Schwefel sowie Ammoniumsulfid enthaltend) in die gleiche Raummenge Aceton ein. Man läßt die Fällung etwa 15 Minuten stehen, rührt ganz wenig um, bis keine Gasblasen mehr aufsteigen, und trennt den Niederschlag — mit Hilfe eines Filtertuches — von dem Gemisch aus Aceton und wäßriger Ammoniumsulfidlösung. Die ausgepreßte Gallerte wird mit wenig Wasser verrührt, so daß ein Sirup entsteht, und darauf zur Entfernung des freien Schwefels mit der halben Raummenge konzentrierter farbloser Ammoniumsulfidlösung versetzt und wenige Minuten verrührt. Es wird wieder mit dem gleichen Volumen Aceton gefällt (unter guter Kühlung), im Filtertuch ausgedrückt und in wenig Wasser gelöst. Durch Absaugen im Vakuum und weiteres Umfällen wird das Präparat auf die gewünschte Reinheit gebracht. Die Polygalakturonsäure, die infolge der Behandlung mit Ammoniak als Ammoniumsalz vorliegt, kann durch Ansäuern in wäßriger

Lösung mit verdünnten Säuren und anschließendes Fällen mit Aceton isoliert werden.

Herrn Prof. Dr. F. A. Henglein möchten wir an dieser Stelle unsern herzlichen Dank für die fördernde Unterstützung der Arbeit aussprechen.

Literatur

1. F. A. Henglein u. G. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 309 (1936).
2. G. Schneider u. U. Eritschi, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2537 (1936); **70**, 1611 (1937).
3. G. Schneider u. H. Bock, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1611 (1937).
4. G. Schneider u. H. Bock, Zeitschr. f. Angew. Chem. **51**, 95 (1938).
5. G. Schneider u. H. Bock, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1353 (1938).
6. K. Täufel u. H. Bock, Vorratspflege und Lebensmittelforschung Bd. III, S. 107 (1940).
7. H. Bock u. R. Einsele, J. prakt. Chem. [2] **155**, 225 (1940).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau

Über die Umsetzung von Aminen mit salpetriger Säure

Von **Walter Hückel** und **Elmar Wilip**

(Eingegangen am 10. Februar 1941)

1. Cyclohexylamin und salpetrige Säure in wäßrig-alkoholischer Lösung

Der Verlauf der Reaktion zwischen primären aliphatischen und alicyclischen Aminen und salpetriger Säure, die im allgemeinen Alkohol und ungesättigten Kohlenwasserstoff nebeneinander liefert, wird meist folgendermaßen formuliert[1]): Wie in der aromatischen Reihe entsteht zunächst eine Diazoniumverbindung, die hier aber sehr labil ist; ihr Kation verliert Stickstoff, und das hinterbleibende Kation mit der positiven Ladung am Kohlenstoff reagiert entweder mit Wasser unter Bildung von Alkohol und Wasserstoffion, oder es verliert — entweder spontan oder in einem Zusammenstoß mit einem Wassermolekül — ein Proton am Nachbarkohlenstoff, wobei ungesättigter Kohlenwasserstoff entsteht. Schließlich kann auch das Anion der Säure, die zum Freimachen der salpetrigen Säure gedient hat, an das Kation herantreten und einen Ester liefern:

$$R_2CH{-}CH_2{-}NH_2 \xrightarrow{HNO_2} [R_2CH{-}CH_2N_2]^+ \rightarrow [R_2CH{-}CH_2]^+ + N_2;$$

$$R_2CH{-}\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow R_2CH{-}CH_2$$
$$+ HOH \qquad\qquad H^+ + \overset{|}{O}H$$

[1]) z. B. F. C. Whitmore u. Langlois, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3441 (1932).

$$R_2CH-\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow R_2C-\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow R_2C{=}CH_2 + H^+$$
(evtl. $+H_2O$) $+H^+$ (evtl. H_3O^+)

$$R_2CH-\overset{+}{C}H_2 + Ac^- = R_2CH-CH_2Ac$$

Bei dieser Formulierung ist das Diazonium-kation, wie das Kation mit der positiven Ladung am Kohlenstoff, das übrigens auch, ehe es weiter reagiert, Umlagerungen erleiden kann, gewissermaßen nackt geschrieben, und auf die es umgebenden Lösungsmittelmoleküle keine Rücksicht genommen. Da die beiden Hauptreaktionen nachher mit dem Lösungsmittel erfolgen, ist, sofern die Versuche in schwach saurer wäßriger Lösung durchgeführt werden, die Frage nach dem Solvatationszustand des intermediär gebildeten Ions ohne Belang. Sie kann aber Bedeutung erlangen, wenn die Reaktion in stärker konz. Säuren oder in wäßrig-alkoholischer Lösung durchgeführt wird. In letzterem Falle ist, ebenso wie in der aromatischen Reihe, mit Ätherbildung zu rechnen; freilich scheint eine Bildung von aliphatischen oder alicyclischen Äthern auf diesem Wege bisher nicht beschrieben zu sein.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Waldensche Umkehrung wurde nun zunächst versucht, ob überhaupt in der alicyclischen Reihe mit Hilfe der Diazoreaktion in absolut-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Essigsäure Äther zu gewinnen ist. Das als Beispiel gewählte Cyclohexylamin setzte sich jedoch weder in Methyl- noch in Äthylalkohol um. Daraufhin wurde in mit etwas Wasser verd. Lösungen gearbeitet. Der Umsatz des Amins mit der salpetrigen Säure trat nur in geringem Umfange ein, aber das Reaktionsprodukt enthielt zweifellos Cyclohexyläther neben Cyclohexen und Cyclohexanol. Im Anschluß an diese Beobachtung wurde nun systematisch die Reaktion in Lösungen von verschiedenem Alkoholgehalt untersucht. Das bemerkenswerteste Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Feststellung, daß schon ein geringer Zusatz von Alkohol zur Entstehung merklicher Mengen von Cyclohexyläther neben Cyclohexanol führt, die vielmal größer sind, als dem Mengenverhältnis Alkohol: Wasser in der Lösung entspricht. Die Ausbeute an Äther steigt mit wachsendem Alkoholgehalt, der gleichzeitig die Menge des umgesetzten Cyclohexylamins herabdrückt, an. Doch geht diese Steigerung

nicht beliebig weit; eigenartigerweise ändert sich das Verhältnis Cyclohexyläther : Cyclohexanol, das in 25%-igem Alkohol ungefähr 1 : 1 ist, mit steigendem Alkoholgehalt kaum mehr weiter zugunsten des Äthers. Vergleicht man die bei der Umsetzung in 5%-igem und 25%-igem Alkohol gefundenen Zahlen, so sieht es so aus, als ob der Alkohol mit einer rund 8—10-mal größeren Geschwindigkeitskonstante reagiert als das Wasser. Bei etwa 50-fachem molaren Überschuß von Wasser (= 5%-iger Alkohol) bilden sich rund 5-mal so viel Mole Cyclohexanol wie Cyclohexyläther, bei etwa 8-fachem Überschuß (25%-iger Alkohol) stehen die gleichen Reaktionsprodukte im ungefähren Verhältnis 1 : 1 [1]). Bei weiterer Zunahme der Alkoholkonzentration muß sich nun aber das Geschwindigkeitskonstanten-Verhältnis $k_{C_2H_5OH} : k_{H_2O}$ plötzlich sehr stark ändern, denn in 50%-igem Alkohol, in dem rund $2^1/_2$ Mole Wasser auf 1 Mol Alkohol kommen, ist das Verhältnis mit $\frac{20{,}3}{16{,}2}$ kaum verschieden von dem für 25%-igen geltenden $\frac{20{,}0}{17{,}7}$.

Aber auch sonst kommt man nicht mit der einfachen Annahme durch, daß einfach der Alkohol mit einer 8—10-mal größeren Geschwindigkeit mit dem Cyclohexylion $C_6H_{11}^+$ reagiert als das Wasser. Denn das Cyclohexylion erleidet ja noch den Zerfall in H^+ und C_6H_{10}, und diese Reaktion wird nun durch Alkoholzusatz fast gar nicht beeinflußt. Von dem umgesetzten Cyclohexylamin ist der in Cyclohexen übergehende Bruchteil in 5%-igem und in 75%-igem Alkohol fast derselbe und nur wenig höher als beim Umsatz in wäßriger Lösung. Wenn es lediglich auf das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Konkurrenzreaktionen

$$\text{I.} \quad C_6H_{11}^+ = C_6H_{10} + H^+$$
$$\text{II.} \quad C_6H_{11}^+ + H_2O = C_6H_{11}OH + H^+$$
$$\text{III.} \quad C_6H_{11}^+ + C_2H_5OH = C_6H_{11}OC_2H_5 + H^+$$

[1]) Für den Methylalkohol scheint, wie ein orientierender Versuch zeigte, das Verhältnis von Äther : Alkohol etwas ungünstiger zu sein als für den Äthylalkohol; bei einem Verhältnis von rund 5 Mol H_2O : 1 Mol CH_3OH betrug es $\frac{16{,}5}{24{,}5}$. Die Menge nicht umgesetzten Amins ist beim Methylalkohol verhältnismäßig kleiner als beim Äthylalkohol.

ankäme, müßte, falls die Geschwindigkeitskonstante von III 8—10-mal größer ist als die von II, die nach I umgesetzte Menge bei Gegenwart von Alkohol stark abnehmen und mit steigendem Alkoholgehalt deutlich absinken. Das ist aber nicht der Fall.

Es sieht im Gegenteil so aus, als ob das Geschwindigkeitsverhältnis der zum Cyclohexen führenden Abspaltungsreaktion und der Substitutionsreaktion in wäßriger und wäßrig-alkoholischer Lösung ungefähr das gleiche ist. Dann kann aber der Alkohol am Cyclohexylion nicht in einer unabhängigen Konkurrenzreaktion neben dem Wasser angreifen. Die in Konkurrenz mit der Cyclohexenbildung stehende Substitutionsreaktion muß vielmehr zunächst, nämlich an der Stelle, wo die Gabelung

$$\text{Cyclohexylion} \begin{cases} \nearrow \text{Abspaltung} \\ \searrow \text{Substitution} \end{cases}$$

eintritt, in wäßriger und wäßrig-alkoholischer Lösung dieselbe sein und die Konkurrenz zwischen Alkohol und Wasser erst in einer späteren Phase der Substitutionsreaktion einsetzen. Wie aber der Verlauf im einzelnen zu denken ist, ob der Substitutionsvorgang letzten Endes vielleicht das Ergebnis eines Dreierstoßes ist:

$$C_6H_{11}^+ + H_2O + H_2O = C_6H_{11}OH + H_3O^+$$

$$C_6H_{11}^+ + H_2O + C_2H_5OH \begin{cases} \nearrow C_6H_{11}OC_2H_5 + H_3O^+ \\ \searrow C_6H_{11}OH + C_2H_5OH_2^+ \end{cases},$$

oder ob er noch anders verläuft, darüber lassen sich nur Vermutungen anstellen.

Bemerkenswert ist, daß eine Veränderung in der Konzentration der Essigsäure in rein wäßriger Lösung sich ganz anders auswirkt als der Zusatz von Alkohol. Die Menge des gebildeten Cyclohexens geht stark zurück zugunsten der Bildung von Cyclohexylacetat. Bei einem molaren Verhältnis von rund 30 Mol Wasser : 1 Mol Essigsäure bildet sich etwa 20-mal so viel Cyclohexanol wie Acetat, bei einem molaren Verhältnis von rund 3 Mol Wasser : 1 Mol Essigsäure nur noch $2^1/_2$-mal so viel Cyclohexanol wie Cyclohexylacetat, während gleichzeitig die Menge Cyclohexen fast auf die Hälfte herab-

geht. Wasser und Essigsäure bzw. Acetation scheinen also hiernach unmittelbar in Konkurrenzreaktion mit dem Cyclohexylion zu treten, so daß sich hier tatsächlich drei Reaktionen nebeneinander abspielen:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I.} & C_6H_{11}^+ = C_6H_{10} + H^+ \\ \text{II.} & C_6H_{11}^+ + H_2O = C_6H_{11}OH + H^+ \\ \text{III.} & C_6H_{11}^+ + CH_3COOH = C_6H_{11}O.COCH_3 + H^+ \end{array}\right\} \text{gegebenenfalls unter Mitwirkung noch eines Moleküls } H_2O$$

oder

$$C_6H_{11}^+ + CH_3COO^- = C_6H_{11}O.COCH_3$$

Als Ausgangspunkt diente die Umsetzung des Cyclohexylamins mit salpetriger Säure in 10%-iger Essigsäure, die folgendermaßen durchgeführt wurde.

50 g Cyclohexylamin, über festem Kaliumhydroxyd getrocknet und destilliert, Sdp. 132,5—134°, (= rund $^1/_2$ Mol) wurden in 35 g Eisessig + 275 g Wasser gelöst und mit einer konz. Lösung von 40 g reinem Natriumnitrit (=0,58 Mol) in 40 ccm Wasser versetzt (= 0,58 Mol CH_3COOH + insgesamt 17,5 Mol H_2O). Das Reaktionsgefäß bildete ein mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehener Rundkolben von 1 Liter Inhalt; der Kühler war durch ein Gasableitungsrohr mit einer durch Aceton–Kohlensäure gekühlten Falle verbunden, um Verluste an Cyclohexen zu vermeiden. Die Reaktion wurde durch 2-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, nicht umgesetztes Amin mit Schwefelsäure ausgeschüttelt. Aus der schwefelsauren Lösung wurde das Amin durch Lauge in Freiheit gesetzt, ausgeäthert, getrocknet und ausgewogen. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und dann durch Destillation an der Widmer-Spirale in 2 Fraktionen zerlegt. Bis 90° gehen Äther und Cyclohexen über (I), Cyclohexanol und Cyclohexylacetat bleiben zurück.

I wurde in einem Meßkolben mit Äther auf 250 ccm aufgefüllt und mit einer n/10-methylalkoholischen Bromlösung titriert. Zu der so gefundenen Menge Cyclohexen wurde die in der Falle aufgefangene Menge hinzugezählt.

II wurde ausgewogen. Dann wurde in einer abgewogenen Menge der aktive Wasserstoff nach Zerewitinoff in der von

B. Flaschenträger angegebenen Mikroapparatur unter Verwendung einer aus Methylmagnesiumbromid bestehenden Grignard-Lösung bestimmt[1]), in einer anderen Probe das Cyclohexylacetat durch alkoholische Lauge verseift und in der üblichen Weise die Verseifungszahl ermittelt.

Bei den Versuchen mit Alkoholzusatz wurde in der nun auch Cyclohexyläther enthaltenden Fraktion II die Äthoxylgruppe in einer Mikroapparatur nach Zeisel bestimmt.

Außer den quantitativ bestimmten Reaktionsprodukten bildet sich ein wenig Cyclohexennitrosit vom Schmp. 150°; dessen Menge ist aber so gering, daß sie außer Betracht bleiben kann. Wahrscheinlich entsteht auch ein wenig Cyclohexanon infolge der oxydierenden Wirkung der salpetrigen Säure auf das Cyclohexanol, doch sind auch hier die gebildeten Mengen, die sich einem einfachen Nachweis entziehen, sicher so gering, daß sie auf die hier interessierenden Versuchsergebnisse keinen Einfluß haben.

In der beschriebenen Weise wurde die Umsetzung des Cyclohexylamins in folgenden Lösungen untersucht:

10%-ige Essigsäure,
50%-ige „
5%-iger Äthylalkohol + 10%-ige Essigsäure
25%-iger „ + 10%-ige „
50%-iger „ + 10%-ige „
75%-iger „ + 10%-ige „
25%-iger Methylalkohol + 10%-ige „

Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten[2]) (vgl. die Tabelle S. 27):

2. l-Menthylamin und salpetrige Säure in wäßrig-alkoholischer Lösung

Die Umsetzung des l-Menthylamins mit salpetriger Säure in wäßrig-alkoholischer Lösung gibt einen weiteren Hinweis dafür, daß der Alkohol in anderer Weise in den Reaktionsgang eingreift als das Wasser. Während nämlich in wäßriger Lösung aus l-Menthylamin praktisch nur reines l-Menthol entsteht, also keine Waldensche Umkehrung eintritt, ist der in wäßrig-alkoholischer Lösung gebildete Menthyläthyläther nicht ein-

[1]) W. Hückel u. E. Wilip, J. prakt. Chem. [2] **156**, 95 (1940).

[2]) Die genauen analytischen Belege sind in der Dissertation von Elmar Wilip, Universität Breslau 1941, enthalten.

Reaktionsbedingungen Mengen in g angegeben	CH_3COOH		10% CH_3COOH				
			C_2H_5OH				CH_3OH
	10%	50%	5%	25%	50%	75%	25%
Nicht umgesetztes $C_6H_{11}NH_2$	4,91	1,70	7,21	15,95	18,40	19,13	12,30
C_6H_{10}	9,63	6,42	11,4	10,61	11,22	10,92	11,8
$C_6H_{11}OH$	33,79	27,61	21,48	8,89	8,13	6,53	12,24
$C_6H_{11}OC_2H_5$ bzw. $C_6H_{11}OCH_3$	—	—	5,62	12,79	13,01	12,50	9,43
$C_6H_{11}OCOCH_3$	2,27	15,48	1,69	0,75	0,29	0,33	1,08
Umrechnung in Molprozente (abgerundete Zahlen):							
CH_3COOH	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17
H_2O	35	3,88	33,2	26,2	17,5	8,7	26,2
C_2H_5OH	—	—	0,68	3,4	6,8	10,3	4,9 (CH_3OH)
$C_6H_{11}NH_2$	9,9	3,6	14,6	32,2	37,1	38,6	24,8
C_6H_{10}	23,5	15,6	27,8	25,9	27,4	26,6	28,7
$C_6H_{11}OH$	67,5	55,2	42,9	17,7	16,2	13,1	24,5
$C_6H_{11}OC_2H_5$	—	—	8,8	20,0	20,3	19,5	16,5 (OCH_3)
$C_6H_{11}OCOCH_3$	3,2	21,8	2,6	1,1	0,4	0,5	1,5
Summe in %:	104	96	97	97	101	99	96

heitlich, sondern besteht, wie aus seiner Drehung hervorgeht, aus l-Menthyläthyläther und d-Neomenthyläthyläther. Das Wasser rückt einfach in die durch den Fortgang des Stickstoffs gerissene Lücke ein; der Alkohol nähert sich, wenigstens teilweise, auch von der anderen, durch die Isopropylgruppe abgeschirmten Seite des Ringes und bewirkt so die Änderung in der Konfiguration. Es ist hier in erheblichem Umfange Waldensche Umkehrung eingetreten. Menthen entsteht in wäßrig-alkoholischer Lösung ebenso nur in Spuren wie in rein wäßriger Lösung.

1. Versuch. Aus 13,5 g l-Menthylaminhydrochlorid ($[\alpha]_D = -35{,}4^\circ$ in H_2O), entsprechend 10,92 g l-Menthylamin, wurde mit Natronlauge das Amin in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und der Äther abdestilliert. Das Amin wurde in einer Mischung von 8 g Essigsäure, 36 g Wasser und 36 g Alkohol (= rund 10%-ige Essigsäure in 50%igem Alkohol) gelöst, mit 9,2 g festem Natriumnitrit versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmt. Dann wurde alkalisch gemacht, 10 Minuten gekocht, um entstandenes Acetat zu verseifen, ausgeäthert, das nicht

umgesetzte Amin mit Schwefelsäure ausgeschüttelt (4,2 g) und das Reaktionsprodukt i. V. destilliert (6,3 g). Eine Zeisel-Bestimmung ergab 5,2% Äthoxyl = 18,5% Menthyläther, eine Zerewitinoff-Bestimmung 9% Hydroxyl, entsprechend 83,1% Menthol, das beim Abkühlen auf 0° z. T. auskrystallisierte.

$d_4^{20} = 0{,}8666$. α_D im 1 dm-Rohr $-25{,}0°$; daraus $[\alpha]_D = -28{,}8°$

Die Drehung ist also niedriger als die des Menthols und viel niedriger als die des l-Menthyläthyläthers. Da eine Probe Brom nicht entfärbte, kann die Gegenwart von rechtsdrehendem Menthen nicht die Ursache sein.

2. Versuch. Um größere Mengen des Menthyläthyläthers zu gewinnen, wurde der Versuch mit 46 g l-Menthylaminhydrochlorid $[\alpha_D] = -34{,}6°$, entsprechend 38 g l-Menthylamin, wiederholt. Diesmal wurden 27,5 g Reaktionsprodukt erhalten, etwas über 10 g Amin waren nicht umgesetzt worden. Das Reaktionsprodukt drehte $-22{,}25°$ im 1 dm-Rohr. Durch Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin während 72 Stunden wurde l-Menthol entfernt und als Dinitrobenzoat, Schmp. 153°, $[\alpha]_D$ in Chloroform $-78{,}8°$, charakterisiert; vom gebildeten Dinitrobenzoat wurde der Menthyläthyläther im Hochvakuum abdestilliert. Erhalten wurden 5 g; $[\alpha]_D = -30°$. Das Menthol war immer noch nicht vollständig herausgeholt; der Äthoxylgehalt lag bei 9,4% = etwa 33% Äther; durch Bromtitration wurden noch geringe Mengen Menthen (5%) festgestellt. Nach Destillation über Natrium und Abtrennen eines Vorlaufs $\alpha_D - 48°$, Äthoxyl 19,1%. Der durch Spaltung mit Natriumäthyl erhaltene Alkohol wurde mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid verestert. Rohprodukt Schmp. 126°, $[\alpha]_D$ in $CHCl_3 - 48{,}4°$. Fraktionierte Krystallisation aus verd. Aceton ergab Dinitrobenzoat des l-Menthols Schmp. 150° (statt 153°), $[\alpha]_D - 74{,}1°$ (statt $-79°$) und des d-Neomenthols Schmp. 146° (statt 153°), $[\alpha]_D + 18{,}2°$ (statt $+23°$) im ungefähren Verhältnis 3 : 1. (Nach der Drehung des Äthers etwa 2 : 1.)

3. trans-Carvomenthylamin I (= l-Neocarvomenthylamin) und salpetrige Säure.

Die Reaktion zwischen trans-Neocarvomenthylamin und salpetriger Säure ist zwar schon von Johnston und Read[1])

[1]) J. chem. Soc. (London) **1934**, 232.

durchgeführt worden. Die Untersuchung dieser Forscher geht aber dabei ungeachtet dessen, daß ihnen die Trennung von Carvomenthol und Neocarvomenthol, die dabei entstehen, gelang, nicht so weit ins einzelne, daß sämtliche entstehenden Reaktionsprodukte als mit Sicherheit erfaßt gelten können.

Die Umsetzung des trans-Carvomenthylamins I, das im räumlichen Bau dem Neomenthylamin entspricht, wurde nun aus zwei Gründen erneut untersucht. Einmal sollte festgestellt werden, ob sich dabei wie beim Neomenthylamin in anomalem Reaktionsverlauf ein tertiärer Alkohol, der hier das p-Menthanol-1 sein müßte, bildet. Ferner sollte die Untersuchung des bei der Reaktion gebildeten Kohlenwasserstoffs, der Δ_1- wie Δ_2-Menthen oder auch ein Gemenge von beiden sein kann, Aufschluß über die konfigurativen Beziehungen zwischen der Carvomenthol- und der Mentholreihe ergeben. Ein solcher war zu erwarten, falls der Kohlenwasserstoff Δ_2-Menthen enthält, das auch aus Menthol und Neomenthylamin erhältlich ist und so die Brücke zwischen der Menthol- und Carvomentholreihe zu schlagen berufen erscheint.

Was die erste Frage anbelangt, so gab der Versuch keine Anhaltspunkte für die Entstehung des p-Menthanols-1. Für die bei der Umsetzung des Neomenthylamins beobachtete anomale Bildung des p-Menthanols-4 ist also die Nachbarschaft der raumerfüllenden cis-ständigen Isopropylgruppe verantwortlich zu machen. Diese verhindert, wie bereits früher auseinandergesetzt[1]), auch die Bildung von Neomenthol, während das stereoisomere Menthol, wenn auch nur in geringem Umfange, unter Waldenscher Umkehrung entsteht. Beim Neocarvomenthylamin-I ist die letztgenannte Reaktion, die hier zum Carvomenthol-II führt, ausgesprochen die Hauptreaktion; daneben sind aber doch erhebliche Mengen Carvomenthol I entstanden, dessen Bildung hier durch die cis-ständige Methylgruppe nicht vollständig unterbunden wird.

Der Versuch ergab gleichzeitig eindeutig den gesuchten konfigurativen Zusammenhang zwischen Carvomenthol- und Mentholreihe. Der neben den beiden trans-Carvomentholen entstandene Kohlenwasserstoff erwies sich als ein Gemisch von

[1]) W. Hückel, Liebigs Ann. Chem. **533**, 41 (1937).

Δ_1- und trans Δ_2-Menthen, von dem letzteres, wie sich nach der Racemisierung des Δ_1-Menthens durch alkoholische Toluolsulfonsäure[1]) ergab, fast 20% ausmacht. Das ist ungefähr der gleiche Gehalt an Δ_2-Menthen, wie ihn das aus Neomenthylamin und salpetriger Säure entstehende Menthen, das überwiegend aus Δ_3-Menthen besteht, aufweist. Die Racemisierung des Δ_1-Menthens im ursprünglichen Reaktionsprodukt ist ungefähr dieselbe wie die des aus Neomenthylamin gebildeten Δ_3-Menthens. Das aus dem hier verarbeiteten linksdrehenden Carvomenthon (Tetrahydrocarvon) erhaltene Δ_2-Menthen drehte nach links, während das früher aus dem l-Menthol dargestellte nach rechts dreht. Linksdrehendes Carvomenthon und linksdrehendes Menthon gehören also verschiedenen sterischen Reihen an. Denkt man sich im trans-Menthon die Ketogruppe von der 3-Stellung in die 2-Stellung verschoben, so wechselt die Drehung ihr Vorzeichen[2]).

Beschreibung der Versuche

Das Neocarvomenthylamin war durch katalytische Hydrierung des trans-Carvomenthonoxims, Schmp. 100—101°, $[\alpha]_D^{20} = 42{,}3°$, in Eisessig mit Platinmohr nach Willstätter gewonnen worden. Das Oxim entspricht dem trans-Carvomenthon, α_D = etwa $-7{,}5°$, das als Hauptprodukt bei der katalytischen Hydrierung von d-Carvon, $[\alpha]_D = +61°$, entsteht. Die Reinigung erfolgte über das Hydrochlorid, das mehrmals aus Essigester umkrystallisiert wurde.

$C_{10}H_{19}NH_2.HCl$ in H_2O. 0,1386 g zu 5 ccm gelöst, $\alpha_D = -1{,}82°$ bei 19° im 2 dm-Rohr; daraus $[\alpha]_D^{19} = -32{,}8°$. 2,779 g zu 5 ccm gelöst, $\alpha_D = -3{,}41°$, daraus $[\alpha]_D^{19} - 31{,}4°$. (Johnston und Read geben $[\alpha]_D^{16} = -31{,}9°$ an.)

15,8 g Amin wurden in 70 ccm 10%iger Essigsäure gelöst, mit 8 g Natriumnitrit in konz. wäßriger Lösung versetzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, mit verd. Salzsäure, Wasser und Sodalösung durchgeschüttelt, getrocknet und destilliert.

---

[1]) W. Hückel, W. Tappe u. G. Legutke, Liebigs Ann. Chem. **543**, 197 (1940).

[2]) Vgl. dazu W. Hückel, Konfigurative Beziehungen in der Terpenreihe. J. prakt. Chem. [2] **157**, 225 (1941).

Sdp.$_{12}$ I. 58—60° 4 g; II. 61—65° 1,4 g; III. 65—78° 1,3 g; IV. 92—98° 4,7 g; V. Rückstand 0,7 g

Es sind also Menthen und Carvomenthol zu gleichen Teilen entstanden.

Menthen. Fraktion I hatte nach 20 Minuten langem Kochen über Natrium und folgender Destillation die Konstanten: d_4^{20} 0,8125, $\alpha_D - 61{,}23°$; daraus $[\alpha]_D^{20} = -75{,}4°$. Durch 4-stündiges Kochen mit 3 g Toluolsulfonsäure in 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbad ging die Drehung des erneut über Natrium destillierten Kohlenwasserstoffs auf $\alpha_D = -19{,}28°$ bei $d_4^{21} = 0{,}8185$; daraus $[\alpha]_D^{20} = -23{,}55°$ zurück. Das Menthen enthält mithin 18% trans-Δ_2-Menthen. Da das Δ_1-Menthen eine Drehung von $\alpha_D = 96°$ hat, ist der bei der Umsetzung erhaltene Anteil an Δ_1-Menthen in mäßigem Umfange racemisiert. Die Zusammensetzung des erhaltenen Menthens entspricht ebenso wie der Umfang der Racemisierung ungefähr den Ergebnissen bei der Umsetzung des Neomenthylamins mit salpetriger Säure. Das Verhältnis Menthen : Alkohol ist aber beim Neocarvomenthylamin wesentlich günstiger für den Alkohol.

Carvomenthol. Der Destillationsrückstand V, in dem das trans-Carvomenthol II angereichert sein mußte, gab bei der Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin einen Ester, der nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol in einer Menge von etwas über 1 g erhalten wurde, bei 108° schmolz und auch nach seiner Drehung praktisch reines trans-Carvomenthol II-dinitrobenzoat war: 1,068 g in 100 ccm $CHCl_3$, $[\alpha]_D^{21} = +50{,}1°$ (Johnston und Read geben Schmp. 107°, $[\alpha]_D = +52{,}8°$ an).

Die Fraktion 4, von der 4 g verarbeitet wurden, setzte sich mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin fast vollständig um. Da tertiäre Alkohole mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin entweder gar nicht oder nur außerordentlich langsam reagieren, und p-Menthanol-4 auch mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid auf diese Weise nicht in Reaktion zu bringen ist, spricht der glatte Umsatz gegen die Anwesenheit nennenswerter Mengen von p-Menthanol-1. Auch die Aufarbeitung des gebildeten Esters gab keine Anhaltspunkte für die Gegenwart etwa gebildeten Dinitrobenzoats vom p-Menthanol-1, das inaktiv sein muß. Das

Reaktionsprodukt, mit Äther aufgenommen, mit Schwefelsäure durchgeschüttelt, mit Bicarbonatlösung gewaschen, nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers mit Petroläther angerieben, gab an diesen nur wenig unveresterten Alkohol ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus Methanol wurde eine Trennung in zwei optisch aktive, entgegengesetzt drehende Ester erreicht, von denen der des Carvomenthols praktisch rein, der des Neocarvomenthols annähernd rein erhalten wurde:

	Schmp.	α_D in Chloroform
Dinitrobenzoat des Carvomenthols (= trans-Carvomenthol II)	107°	+48,3° etwa 2 g
Dinitrobenzoat des Neocarvomenthols (= trans-Carvomenthol I)	123°	−12,6° etwa 0,8 g

In den Mutterlaugen steckt überwiegend noch das Dinitrobenzoat des Neocarvomenthols, für das Johnston und Read Schmelzpunkt 129°, $\alpha_D = -22{,}6°$ angeben. Unter Berücksichtigung der ganz überwiegend aus dem trans-Carvomenthol II bestehenden Fraktion V ist das Verhältnis trans-Carvomenthol II: Carvomenthol I schätzungsweise 3:1, also ist überwiegend Waldensche Umkehrung eingetreten[1]).

Die geringen Mengen nicht in Reaktion getretenen Alkohols hatten ein $\alpha_D = +3{,}6°$ und waren einer nochmaligen Veresterung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid zugänglich, die nunmehr vollständig verlief. Auch hier lag wieder ein Gemisch der beiden trans-Carvomenthole vor, in dem das Carvomenthol II überwiegt, dessen Dinitrobenzoat wieder fast rein — Schmp. 106°, $\alpha_D = +49{,}6°$ — herausgearbeitet wurde.

[1]) Johnston u. Read haben aus dem Drehwert des rohen Alkohols früher auf ein Mengenverhältnis 3:2 geschlossen; die Richtigkeit dieser Schätzung ist bereits früher [W. Hückel, Liebigs Ann. Chem. **533**, 11 (1937)] bezweifelt worden. Der damals geäußerte Zweifel hat sich auf Grund der hier durchgeführten Trennung der Ester als berechtigt erwiesen.

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über makromolekulare Verbindungen

263. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[1]. Zugleich 66. Mitteilung über Cellulose

Eine neue Methode zur Bestimmung von Carboxylgruppen in Cellulose, Cellulosederivaten und anderen Polyosen

Von **O. H. Weber**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. Dezember 1940)

Zusammenfassung

Es wird eine neue Bestimmungsmethode der Carboxylgruppen in Cellulose, Cellulosederivaten und andern Polyosen beschrieben, die sich auf die Basenaustauscher-eigenschaft der Cellulose gründet. Die Methode gestattet, durch die Anwendung eines basischen Farbstoffs (Methylenblau), der von den Carboxylgruppen gebunden und reversibel durch Säuren wieder abgespalten und colorimetrisch gemessen wird, bei der Anwendung kleiner Substanzmengen die Bestimmung bis auf wenige Prozent genau durchzuführen. Zur Unterscheidung von der bisherigen Methylenblaumethode wird für die neue Arbeitsweise die Bezeichnung „Reversibel-Methylenblaumethode" vorgeschlagen.

1. Einleitung

Es ist schon lange bekannt, daß Cellulosen Carboxylgruppen besitzen, und man weiß auch, daß durch Einwirkung oxydierender Mittel auf native Cellulose, wie z. B. Baumwolle, in den entstehenden Oxycellulosen der Carboxylgehalt erheblich gesteigert werden kann. Man hat mehrfach Versuche unternommen, auf Grund des Carboxylgehaltes die Kettenlänge der Cellulose zu bestimmen, von der Meinung ausgehend, daß

[1]) 262. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **157**, 283 (1941); 65. Mitteil. über Cellulose: J. prakt. Chem. [2] **157**, 238 (1941).

die Carboxylgruppe die Endgruppe der Cellulose sei. So wurde z. B. von E. Schmidt[1]), gestützt auf zahlreiche Carboxylbestimmungen, die Auffassung vertreten, daß der Cellulose ein Polymerisationsgrad von 96 zukommt. Andererseits ist durch zahlreiche Arbeiten des Freiburger Laboratoriums bekannt, daß die Cellulose in den nativen Fasern, wie Baumwolle, Ramie und Flachs einen Polymerisationsgrad von mindestens 3000 besitzt, die Cellulose im Holz einen solchen von mindestens 1500 aufweist[2]). Die technischen Cellulosen in den Kunstfasern, wie Zellwollen, sind dagegen Produkte, die infolge der Einwirkung der bei ihrer Herstellung angewandten Chemikalien stark abgebaut sind und daher niedrigere Polymerisationsgrade in der Größenordnung von etwa 200—500 besitzen.

Es ist nun für die Klärung der Frage des Baues der Cellulose und der beim Abbau stattfindenden Veränderungen von erheblicher Bedeutung, ein möglichst genaues Bild von der Zahl und der Verteilung der Carboxylgruppen zu gewinnen. Man kann sich die Existenz etwa folgender Arten von Cellulosen vorstellen:

Es kann die COOH-Gruppe endständig vorliegen, als Ergebnis der Oxydation einer ursprünglichen Aldehydgruppe (Formel 1); sie kann ferner außerdem auch durch Oxydation einer primären Alkoholgruppe irgend einer der Glucosen der Kette sich gebildet haben (Formel 2); es besteht aber auch die Möglichkeit des Auftretens einer COOH-Gruppe (abgesehen von der endständigen Gruppe) durch einen nachträglichen Oxydationsvorgang, der zur Aufspaltung eines der Pyranringe und zur Bildung „fehlerhafter" oder „geschädigter" Cellulose führt (Formel 3)[3]). Aus solchen Cellulosen kann durch Hydrolyse eine andere Monocarbonsäure mit endständiger COOH-Gruppe entstehen als die eingangs erwähnte (Formel 4)[3]). Endlich kann eine Änderung in der Carboxylzahl einer Kette statt

[1]) Erich Schmidt u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 2037 (1934); **68**, 542 (1935); **70**, 2345 (1937); Cellulose-Chemie **13**, 129 (1932).

[2]) H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3132 (1930); E. Dreher u. J. Jurisch, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2502 (1937).

[3]) H. Staudinger u. A. W. Sohn, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1711 (1939).

durch Oxydation auch durch hydrolytische (Säure-) Spaltung[1]) hervorgerufen werden, indem, wie in Formel 5 dargestellt, die Kette gespalten wird in ein Bruchstück, dem die endständige COOH-Gruppe verbleibt und ein anderes Bruchstück (oder mehrere solcher), das keine COOH-Gruppe mehr enthält, sondern mit einer Aldehydgruppe abschließt[2]) (vgl. die nachstehenden Formeln 1—5, S. 36).

Ob die eine oder andere der hier angedeuteten Möglichkeiten im Einzelfall für eine Cellulose in Betracht kommt, wird sich durch Messung des Carboxylgehaltes und seiner Veränderung durch oxydierende, hydrolysierende oder andere Maßnahmen dann entscheiden lassen, wenn, als Ergänzung zur Feststellung der Polymerisationsgrade von Ausgangs- und Endprodukt, eine Methode verfügbar ist, die in allen Fällen mit hinreichender Genauigkeit den Carboxylgehalt zu bestimmen erlaubt. Die bestehenden Methoden reichen hierfür nicht aus, da sie schon bei Carboxylgehalten, die einer Kette von etwa 1000 Glucoseresten auf eine COOH-Gruppe entsprechen, versagen.

Wir haben uns zur Aufgabe gemacht, eine Methode zur Carboxylbestimmung auszuarbeiten, die bei Cellulosen jeder Kettenlänge selbst bei Anwendung kleiner Substanzmengen hinreichend genaue Ergebnisse liefert und die auch für den Fall anwendbar ist, daß die Carboxylgruppe verestert vorliegt.

Die Beschreibung dieser Methode ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. In einer nachfolgenden, gemeinsam mit E. Husemann durchgeführten Arbeit werden wir über Ergebnisse berichten, die unter Auswertung der neuen Methode im Zusammenhang mit Bestimmungen der Polymerisationsgrade gewonnen sind, und weiterhin über die Anwendung der Methode bei regenerierten Cellulosen, sowie bei technisch gewonnenen Zellstoffen.

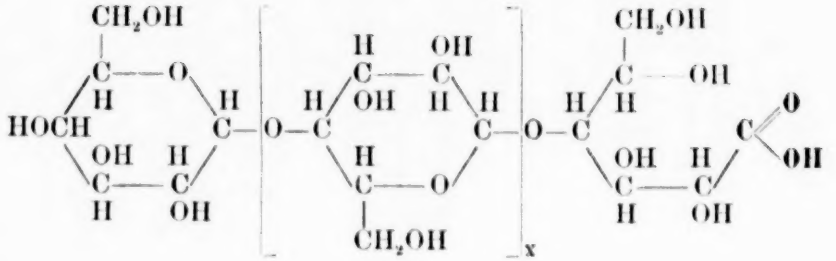
Einleitend seien die bisherigen Bestimmungsmethoden, ihre Leistungen und ihre Mängel kurz erörtert.

2. Frühere Bestimmungsmethoden

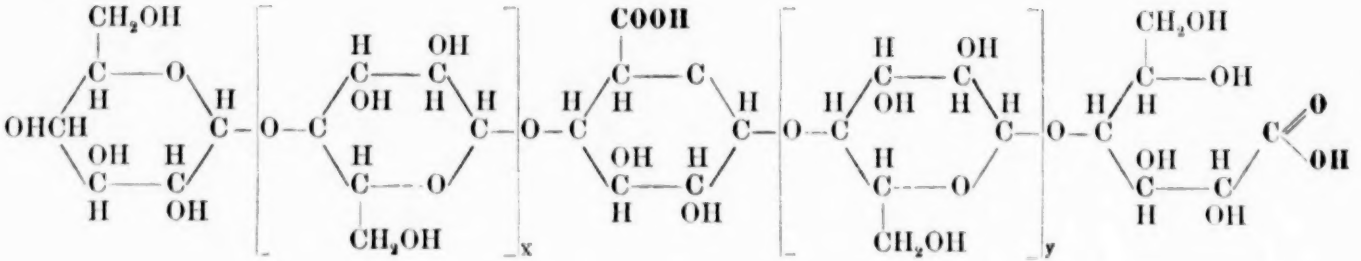
Die wesentlichen unter diesen Methoden, die hier erwähnt und zum Teil im einzelnen beschrieben werden sollen, beruhen auf verschiedenen Grundlagen:

[1]) H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1711 (1939).
[2]) Auf die Komplikation durch Lactonisierung wird in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

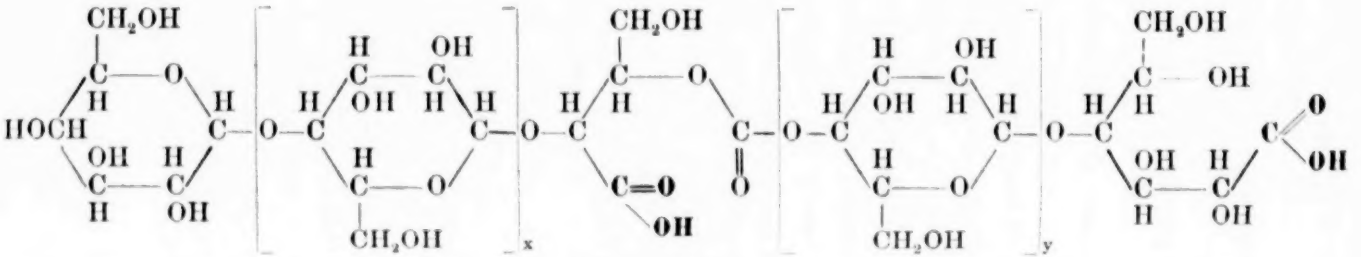
1)

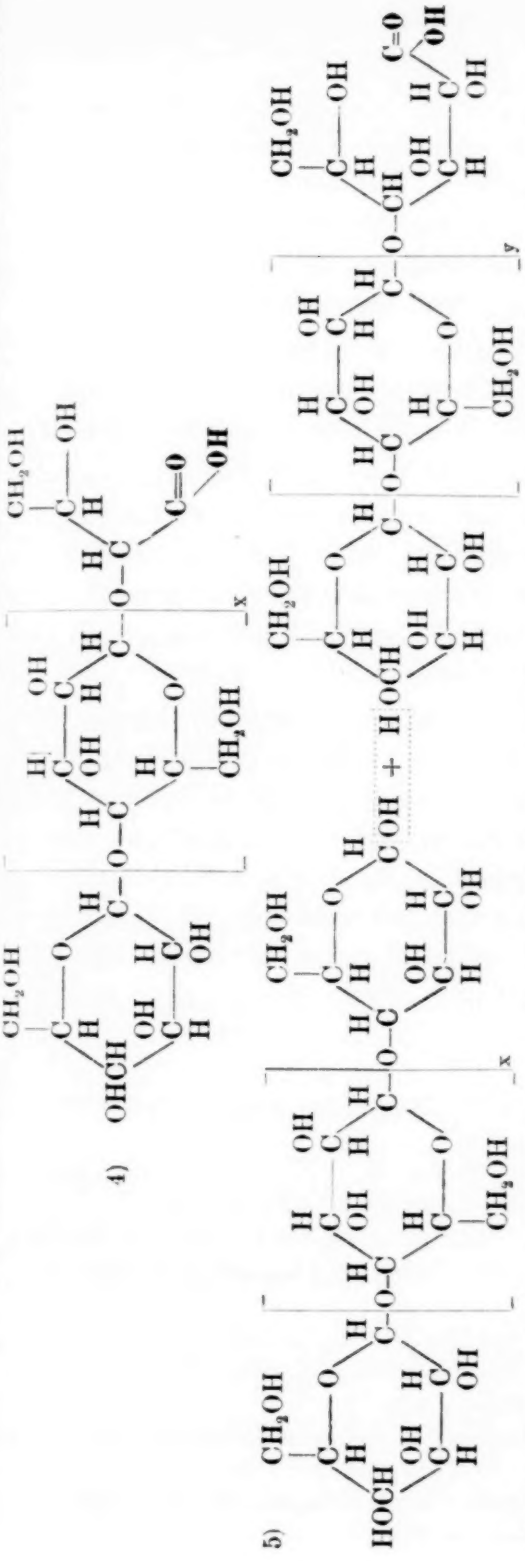


2)



3)





4)

5)

1. Auf der Zersetzung von Monocarbonsäuren (Glucuronsäurespaltung) durch Kochen mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 und Messung der abgespaltenen Kohlensäure[1, 2]).

2. Auf der unmittelbaren Titration der mit Mineralsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelten und auf Säurefreiheit ausgewaschenen Cellulose oder Oxycellulose, welche in Wasser oder besser in einer Neutralsalzlösung suspendiert mit 0,1 oder 0,01 n-Natrium- oder Bariumhydroxydlösung titriert wird. Man kann auch zur Beschleunigung der Titration die neutralsalzhaltige Lauge im Überschuß zusetzen und zurücktitrieren[3, 4, 5]).

---

[1]) Heuser u. Stöckigt, Cellulosechemie **3**, 61 (spez. 72) (1922).

[2]) Nanji, Paton u. Ling, J. Soc. Chem. Ind. **44**, 253 (1925).

[3]) Schwalbe u. Becker, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 545 (1921).

[4]) Neale u. Stringfellow, Trans. Faraday Soc. **33**, 881 (1937).

[5]) Rath u. Dolmetsch, Klepzigs Textilzeitschrift 475 (1938).

3. Auf der doppelten Umsetzung von — wie unter 2. erwähnt — vorbehandelter Cellulose:

a) Mit verhältnismäßig starken Lösungen von Neutralsalzen wie Calciumacetat und Titrieren der freigesetzten Essigsäure („Säurezahl" nach Lüdtke)[1];

b) mit Lösungen von Silberacetat und Titration des von der Faser unauswaschbar gebundenen Silbers mit Jodlösung („Silberzahl" nach Rath und Rademacher)[2];

c) mit verdünnten Lösungen von Bleiacetat oder Bariumacetat unter gravimetrischer Bestimmung des Salzgehaltes der Lösungen vor und nach der Umsetzung mit der Cellulose[3];

d) mit verdünnten Lösungen von Methylenblau und Bestimmung des aufgenommenen Anteils aus dem Unterschied der Farbstoffgehalte, titrimetrisch oder colorimetrisch[4, 5, 6]. Die erste Anwendung des Methylenblaus zum quantitativen Nachweis von Oxycellulose erfolgte im Zusammenhang mit dem Studium der Nitrierung der Cellulose[7].

4. Auf der Leitfähigkeitstitration, wobei die vorbehandelte Cellulose in überschüssige etwa 0,1 n-Natronlauge eingebracht und nach Quellung der Cellulose die Änderung der Leitfähigkeit der Lösung bei der Titration mit 0,1 n-Salzsäure verfolgt wird; die Änderung im Kurvenverlauf (Knick vor und nach Verbrauch des an Cellulose gebundenen Na) ist maßgeblich für den Carboxylgehalt[8]. Die Ergebnisse dieser Methode bei Baumwollcellulose werden vielfach angezweifelt bzw. bestritten[9, 10, 11 und andere].

---

[1]) Lüdtke, Biochem. Z. **285**, 78 (1936); Angew. Chem. **48**, 650 (1935).

[2]) Rath u. Rademacher, Melliands Textilberichte 749 (1939).

[3]) Brissaud, Mémorial des Poudres **26**, 93 (1934/35).

[4]) Birtwell u. Mitarb., J. Textile Inst. **14**, 279 T. (1923); **17** 127 (1926).

[5]) Dorée, The Methods of Cellulose Chemistry, London 1933, (S. 21 ff.).

[6]) Brissaud, Mémorial des Poudres **28**, 43 (1938).

[7]) Lunge u. Bebié, Z. Angew. Chem. **14**, 510 (1901).

[8]) Erich Schmidt u. Mitarb., a. a. O.

[9]) A. G. Norman, Biochemistry of Cellulose, Polyuronides, Lignin etc. Oxford 1937.

[10]) Schwarzkopf u. Weiss, Cellulosechemie **15**, 29 (1934).

[11]) Neale u. Stringfellow, a. a. O.

5. Auf der potentiometrischen Titration in sinngemäßer Analogie zu 4[1]).

3. Kritik der bisherigen Bestimmungsmethoden

Alle diese Verfahren leiden zunächst unter dem Nachteil, daß sie unbequem große Substanzmengen [1—10 g und darüber[2])] benötigen, sobald Stoffe von geringem Carboxylgehalt, wie z. B. hochgereinigte Cellulose, vorliegen, was insbesondere bei der Messung an Sonderpräparaten sehr störend sein kann. Sie zeigen weiter den von manchen Autoren selbst bereits erkannten Mangel, daß offenbar bei der Umsetzung [nach 3.a) bis 3.d)] nur Gleichgewichtsverhältnisse vorliegen anstatt restloser Umsetzung, so daß also nur vergleichbare, nicht aber absolute Werte gefunden werden können.

Brissaud hat an Hand seiner umfangreichen Messungen an etwa 20 verschiedenen Baumwollsorten und etwa 25 Zellstoffen, verschieden nach Herkunft und Herstellung, Vergleiche angestellt zwischen den Ergebnissen nach den unter 1. und 3.b) oben erwähnten Methoden und denjenigen nach der von ihm bevorzugten Methylenblaumethode. Dabei zeigt sich: es stimmen zwar die Methylenblauwerte (bei dem gleichen p_H) bei Wiederholung der Messungen gut untereinander überein; es erscheint dort aber nicht begründet, warum der um das 1,5—2,6-fache höhere Wert (für $p_H = 7$ gegenüber $p_H = 2{,}7$) als maßgebend gelten soll. Andererseits ist aber die Übereinstimmung der Ergebnisse der Methoden 1., 2. und 3.c) untereinander mangelhaft und selbst innerhalb der gleichen Methode zeigen sich bei wiederholter Bestimmung Abweichungen von 30—50%. Für die Verhältniszahlen der Werte, die nach den verschiedenen Methoden erhalten werden, ergeben sich Ziffern, die von dem theoretisch zu erwartenden Wert 1 nach oben und unten bis um 80% abweichen[3]).

---

[1]) Du Rietz, Das Ionenbindungsvermögen fester Stoffe, Diss. Stockholm 1938.

[2]) So bei Rath u. Dolmetsch, a. a. O.

[3]) Hier spielt allerdings mit, daß, wie aus dem Vergleich der früheren mit den späteren Arbeiten von Brissaud sich ergibt, diesem ein Rechenfehler unterlaufen ist, indem er der Berechnung der Glucuronsäure, als

Eine Erklärung für die Unstimmigkeiten findet Brissaud, dem die wesentlich einheitlicheren Werte bei der Messung an hochgereinigten Cellulosen und Oxycellulosen aufgefallen sind, darin, daß bei dem an sich sehr kleinen Gehalt an Carboxylgruppen jeder Gehalt an Fremdstoffen, die zum Teil ebenfalls Methylenblau aufnehmen, wie z. B. Lignin, sich störend auswirkt. Damit ist bereits die grundsätzliche Möglichkeit, eine Carboxylbestimmung auf der Verwendung von Methylenblau aufzubauen, erkannt.

4. Grundlage der neuen Bestimmungsmethode

Die Cellulose als Basenaustauscher

Wir machten uns nun zur Aufgabe, eine Methode auszuarbeiten, die zuverlässig zu quantitativen Ergebnissen führt. Es erschien dabei besonders wünschenswert, das Bestimmungsverfahren so zu gestalten, daß es auch noch bei Anwendung kleiner Substanzmengen selbst für Cellulosen mit niedrigsten Carboxylgehalten hinreichend genaue und zuverlässige Werte ergibt und dadurch auch ermöglicht, größere oder kleinere Änderungen im Carboxylgehalt, beispielsweise bei teilweiser oder vollständiger Veresterung der Carboxylgruppe zu verfolgen. Hierzu war es erforderlich, das Verfahren soweit zu verfeinern, daß es sowohl an die Stelle der praktisch nicht mehr durchführbaren Titration mit wesentlich schwächer als 0,001 n-Alkalilösungen treten kann und eine größere Genauigkeit sichert, als die bisherige Arbeitsweise mit den $^1/_{250}$-molaren Methylenblaulösungen.

Die Grundlage der neuen Methode bildet die von den oben erwähnten Autoren der bestehenden Bestimmungsmethoden nichtberücksichtigte Tatsache, daß in der Cellulose ein basenaustauschender Stoff zu erblicken ist, da sie die kennzeichnenden Eigenschaften eines solchen aufweist: es liegt eine unlösliche Carbonsäure vor, die unlösliche Salze zu bilden vermag.

Die Cellulose läßt sich einbeziehen in die Reihe der zahlreichen bisher bekannten Basenaustauscher, von welchen die

---

der Carboxylgruppe gleichwertige Vergleichsbasis, das eine Mal die Methylenblauindexzahl (mg-Mol. Methylenblau auf 100 g Cellulose), das andere Mal die Methylenblaumenge (mg) zugrunde legt.

bekanntesten Vertreter auch erhebliche technische Bedeutung haben; von anorganischen Austauschern nennen wir hier die Zeolithe und die technisch hergestellten „Permutite", als Salze von (zum Teil für sich nicht isolierbaren) komplexen Tonerde-Kieselsäuren; von organischen Basenaustauschern sind die erst neuerdings bekannt gewordenen sauren, harzartigen Kondensationsprodukte aus bestimmten Phenolen und Phenolderivaten mit Formaldehyd („Wofatite" der I. G. Farbenindustrie A.-G.) hervorzuheben [1]).

Man hat daher die für den Basenaustausch geltenden Regeln für die Herbeiführung eines vollständigen Umsatzes folgerichtig anzuwenden.

Für die umkehrbare Umsetzung nach der Gleichung

$$\underset{\text{unlöslich}}{\text{RCOOH}} + \underset{\text{gelöst}}{\text{MeCl}} \longleftrightarrow \underset{\text{unlöslich}}{\text{RCOOMe}} + \underset{\text{gelöst}}{\text{HCl}}$$

gelten unter Berücksichtigung der Dissoziationsverhältnisse in den festen Stoffen RCOOH und RCOOMe die Konzentrationsbeziehungen

$$\frac{\text{RCOO}'.\text{H}^{\cdot}}{\text{RCOOH (undiss.)}} = k_1 \quad \text{und} \quad \frac{\text{RCOO}'.\text{Me}^{\cdot}}{\text{RCOOMe (undiss.)}} = k_2$$

aus denen sich durch Division ergibt

$$\frac{\text{RCOOH}.\text{Me}^{\cdot}}{\text{RCOOMe}.\text{H}^{\cdot}} = \frac{k_2}{k_1} = K$$

Da jede Umsetzung in einer gegebenen Menge der Lösung des zugeführten Austauschmittels (MeCl) nur zu einem bestimmten Gleichgewicht zwischen RCOOH und RCOOMe führt, muß die Umsetzung, wenn RCOOH völlig verschwinden und RCOOMe als einziges festes Reaktionsprodukt entstehen soll, unter jeweiliger Entfernung der Lösung nach der Umsetzung hinreichend oft wiederholt werden, demnach unter Anwendung erheblicher Überschüsse an Austauschmittel. Mit anderen Worten: die Umsetzung findet ihr Ende erst durch völlige Verdrängung des austauschenden Kations durch das einzutauschende Kation.

---

[1]) Vgl. R. Griessbach, Herstellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbesondere auf Harzbasis; Berlin 1939. Verlag Chemie (Beiheft 31 zur Angew. Chem.). Hier auch eingehende Literaturangaben zur Theorie und Praxis der Austauschstoffe.

Dies geschieht nun auf die einfachste Weise dadurch, daß die Austauschlösung über den festen Austauschstoff filtriert wird, so daß sie nacheinander in allen Teilen der Filterschicht in immer stärkerem relativem Überschuß auf die immer kleiner werdenden Reste des zu entfernenden Kations auftrifft, und zwar so lange, bis die ablaufende Lösung in ihrem Gehalt an Austauschmittel von der zulaufenden Lösung sich nicht mehr unterscheidet. Nach der vollendeten Absättigung der Cellulose durch das einzuführende Kation und Auswaschen anhaftender Lösung wird dann umgekehrt durch analoges Überfiltrieren von verd. Säure, z. B. 0,01 n-Salzsäure, das eingeführte Kation durch das Wasserstoffion bis zur Erschöpfung der Cellulose verdrängt, wieder in Lösung gebracht und seine Menge gemessen. Nur diese reversibel gebundene Menge Austauschmittel kann als Maß für die vorhandene Menge Carboxyl in Betracht kommen.

5. Grundsätze der Bestimmungsmethode

Wir wählten als Austauschmitttel Methylenblau als einen basischen Farbstoff einheitlicher Zusammensetzung und hoher Farbstärke, dessen Lösung sich durch gute Haltbarkeit auszeichnet und für eine colorimetrische Gehaltsbestimmung sehr geeignet ist.

Es dürfte selbstverständlich sein, daß bei diesem Austauschverfahren für die Vermeidung aller Störungen im Austauschvorgang gesorgt wird. Solche würden vorliegen, wenn die Methylenblaulösung nicht völlig frei von anderen Elektrolyten gehalten wird. Zu den Grundfehlern der früheren Methoden gehörte die Annahme, die Methylenblaulösung müßte gepuffert sein, vorzugsweise auf $p_H = 7$; bei einer solchen Pufferung muß natürlich das $Na^{\cdot}$ der Phosphatlösung die Ausschließlichkeit der Bindung des Methylenblaukations verhindern. Die Abhängigkeit der Methylenblaubindung vom p_H-Wert veranlaßte 1937 Neale und Stringfellow (a. a. O.) ganz richtig zur Ablehnung einer auf gepufferte Methylenblaulösungen gestützten Methode zur Carboxylbestimmung. (Dorée [a. a. O.] hat übrigens den „Methylen-blue-value“ nur als ein Maß für nicht näher definierte Oxydationsvorgänge eingeschätzt.)

Weitere Störungen können durch Fremdstoffe verursacht werden.

Den Verlauf der Aufnahme des Methylenblaus durch Cellulose zeigt folgendes Beispiel:

0,0925 g einer Baumwollcellulose mit freien Carboxylgruppen, die bei völliger Absättigung 110 γ-Methylenblau aufzunehmen vermögen (entsprechend 1190 γ/g oder 0,1666 mg COOH/g), wurde mit einer wäßrigen Lösung, enthaltend 1870 γ Methylenblau in 100 ccm, behandelt und zwar so, daß im Falle a) die Umsetzung mit 10 ccm Lösung während 6 Minuten vorgenommen wurde, b) die gleiche Umsetzung nach Absaugen der Lösung nochmals vorgenommen wurde, c) die Umsetzung 3-mal nach jeweiligem Absaugen der Lösung nach je 6 Min. Einwirkung durchgeführt wurde und d) die Umsetzung in 6 Absätzen mit insgesamt 100 ccm Lösung durchgeführt wurde.

Es ergaben sich dabei

	a)	b)	c)	d)
Aufgenomm. Methylenblau (γ)	90	98	108	110
Angewandtes Methylenblau (γ)	187	374	561	1870
% der Sättigung	81,8	89	98,2	100
Aufgenomm./angewandt (%)	48,1	26,2	19,3	5,88

Mit dem Gehalt an Carboxylgruppen und mit der Konzentration des Methylenblaus ändert sich naturgemäß der Verlauf der Aufnahmeverhältnisse, in keinem Falle aber ist es möglich mit einer einzigen Umsetzung eine vollständige Absättigung der Carboxylgruppen zu erreichen; man würde so stets einen zu niedrigen Carboxylgehalt ermitteln.

Dabei spielen naturgemäß auch die Diffusionsverhältnisse eine Rolle. Bei der durch Holzaufschluß gewonnenen, d. h. durch Behandlung mit Chlordioxydlösung und Natronlauge gereinigten Cellulose, die auch bei Feinmahlung noch Holzstruktur aufweist, verläuft die Diffusion der Lösung merklich langsamer als bei den verhältnismäßig sehr viel dünneren Fadenzellen der Baumwolle. Folgende Zahlenreihe und die zugehörige Abb. 1 zeigen die Aufnahmeverhältnisse bei einer Fichtenholzcellulose. Hier wurden auf 0,500 g Cellulose je 20 ccm einer Lösung von 350 γ Methylenblau im ccm aufgegeben und die Aufschwemmung der Cellulose des öfteren während der Filtration umgerührt; wenn nach 15—20 Minuten die Lösung

bis auf den Spiegel der Aufschwemmung abgesunken war, wurde abgesaugt und vom umgeschüttelten Filtrat eine Probe von 1 ccm entnommen und der Methylenblaugehalt bestimmt. Es waren 8 Filtrationen erforderlich, bis zulaufende und ablaufende Lösung den gleichen Gehalt aufwiesen, d. h. bis völlige Absättigung der Cellulose eingetreten war. Der Verlauf der Gehaltsanreicherung ist folgender:

Übersicht

Probe-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
γ/ccm im Filtrat . .	100	224	277	308	322	335	342	350
γ absorb. pro ccm .	250	126	73	42	28	15	8	0
Gesamtaufn.*) durch 0,5 g	5000	7520	8980	9820	10 380	10 680	10 840	10 840
γ angew.	7000	14 000	21 000	28 000	35 000	42 000	49 000	56 000
% Aufn.	71,4	53,7	42,8	35,0	28,8	25,4	22,2	19,4
% Sättigung. . . .	46,1	69,4	83,0	90,5	95,8	98,5	100	100

*) Überschlägig berechnet.

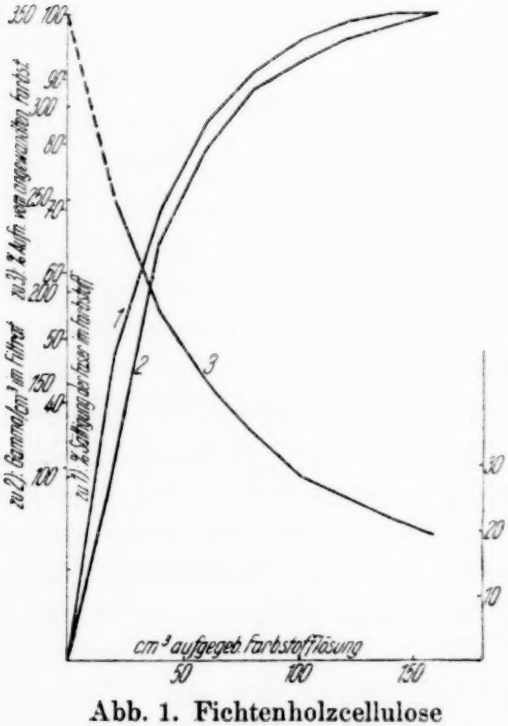


Abb. 1. Fichtenholzcellulose

Verlauf

1. der Absättigung der Carboxylgruppen
2. der Anreicherung des Filtrats
3. der prozent. Aufnahme des angewandten Farbstoffs durch die Faser

Der erforderliche Überschuß an Methylenblau beträgt demnach etwas mehr als das 5-fache der gebundenen Menge.

Die Rückgewinnung des Methylenblaus ergab die Bindung von 10 mg Farbstoff, entsprechend einer COOH-Menge von 2,80 mg/g Cellulose, d. h. eine Zahl von rund 100 Glucosemolen auf 1 COOH.

In jedem Fall müssen in den Celluloseproben die Carboxylgruppen vor der Bestimmung mit Sicherheit frei vorliegen; wo dies auf Grund der Vorgeschichte der Cellulose noch nicht der Fall ist, behandelt man die Proben während $^1/_2$ Std.

mit etwa 0,1 n-Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zwecks Aufspaltung etwa vorhandener Lactone (vgl. Neale und Stringfellow, a. a. O.). Veresterte Carboxylgruppen können auch durch verd. Lauge (etwa 0,1 n-NaOH) in Stickstoffatmosphäre verseift werden.

Die Anwesenheit anderer Polyosen (z. B. Xylane), die ebenfalls durch COOH-Gehalt reversibel Methylenblau binden, gestattet zwar aus der regenerierten Methylenblaumenge den Carboxylgehalt der Substanz zu berechnen, jedoch nicht, die Verhältniszahl Glucosereste/COOH zu ermitteln (Grundmol. der Glucose = 162, des Xylans = 132).

6. Die Bestimmungsmethode

Die nunmehr folgende Darstellung der Ausführungsweise der neuen Methode zur Carboxylbestimmung in Cellulose und verwandten Stoffen gründet sich auf die Erfahrungen an einer ausgedehnten Reihe von Versuchen und Prüfungen auf Abwandlungsmöglichkeiten der Arbeitsweise.

Diese Darstellung enthält nicht „Vorschriften", sondern Anweisungen, die im einzelnen der Anpassung an jeden Sonderfall bezüglich der Konzentrationen der Lösungen fähig sind.

1. Hilfsmittel

a) Eine Stammlösung von Methylenblau wird hergestellt, indem man 0,3—0,4 g reinstes Methylenblau B extra (Merck, für Mikroskopie) i. V. durch Erhitzen auf 100° vollständig entwässert und nach genauem Abwiegen in destilliertem Wasser zum Liter löst. Diese Stammlösung wird nach Bedarf verdünnt (vgl. unten). Für Serienanalysen empfiehlt es sich, wegen des starken Anhaftens der neutralen Methylenblaulösung (nicht der sauren!) am Glas, für die aufzugebende Lösung andere Gefäße (z. B. Kölbchen zu 100 ccm) zu verwenden, als für die regenerierte Methylenblaulösung (Meßkolben mit Schliffstopfen).

b) Filtriervorrichtungen. 1. Für die Behandlung von langfaseriger Cellulose verwendet man ein Ventilrohr, bestehend aus einem Glasrohr von etwa 20 cm Länge und 15—20 mm lichter Weite, das in ein enges Rohr ausläuft (sog. Chlorcalciumrohr); in das enge Rohrstück wird ein gerade in das

Lumen einpassender kurzer Glasstab, der am einen Ende durch Stauchen etwas verdickt ist, eingelassen. Das so erhaltene Ventilrohr soll bei Füllung mit Wasser bis zur halben Höhe zwei bis drei Tropfen in der Sekunde austropfen lassen. Das Ventilrohr wird mittels Gummistopfen auf ein Absaugrohr aufgesetzt, das ein nutzbares Volumen von etwa 100 ccm aufweist.

2. Für die Behandlung von kurzfaseriger Cellulose, wie Zellstoff oder von pulverigen Stoffen, wie Umfällungsprodukten aus Cellulose u. dergl., verwendet man Glasfrittenfilter (*G* 2 oder *G* 3) an Rohren von etwa 20—25 ccm Inhalt, wobei indessen, wie unten noch erwähnt wird, besondere Maßnahmen zu treffen sind wegen der störenden basenaustauschenden Eigenschaften von Gläsern mit rauher Oberfläche.

2. Arbeitsweise

Etwa 50—250 mg der Substanz (über die Größe der Einwaage vgl. unten) werden in das Ventilrohr eingebracht und mit destilliertem Wasser gewaschen. Darauf werden 50 bis 100 ccm einer 0,01 n-Salzsäure in Anteilen von je etwa 15 bis 20 ccm unter wiederholtem Umziehen mit Hilfe eines bis zum Boden des Rohres reichenden Glasstabes mit kurzem Haken aufgegeben. Nach Ablaufen des letzten Anteils Säure wird mit Wasser die am Rohr anhaftende Säure abgewaschen. Hierauf werden 5 ccm, bei hohen Carboxylgehalten 10 ccm oder ein mehrfaches davon, der Methylenblau-Stammlösung im Kölbchen auf etwa 100 ccm verdünnt und in Anteilen von 10—15 ccm durch die Probe unter häufig wiederholtem Umziehen filtriert; die Lösung wird jeweils gegen Ende des Ablaufs abgesaugt. Nach vollendeter Aufgabe der Methylenblaulösung wird das Ventilrohr mit Hilfe eines Glasstabes, der mit Filtrierpapier umwickelt ist, von anhaftenden Tropfen der Lösung befreit, ebenso der Glasstab. Es folgt nun eine Waschung mit zwei- bis dreimal je 1 ccm Wasser, das einen dem Hydrolysegrad entsprechenden Gehalt von etwa 80 bis 100 γ Methylenblau in 100 ccm enthält, zur Entfernung von der Probe anhaftenden Resten der Lösung. Das Ventilrohr wird nun abgenommen und das Absaugrohr entleert und gründlich gespült (eventuell Prüfung mit verdünnter Salzsäure). Nach der Verbindung von Ventilrohr und Absaugrohr wird nunmehr das

Methylenblau von der Faser abgelöst, indem man mindestens etwa 90 ccm 0,01 n-Salzsäure in Anteilen von je 10—15 ccm aufgibt und abtropfen läßt; die letzten 1—2 ccm jedes Anteils werden abgesaugt. Die Entfärbung schreitet anfangs rasch unter Anreicherung des Methylenblaus (Bildung hochkonzentrierter dunkelblauer Lösung), weiterhin langsamer fort und wird durch häufiges Umziehen mittels des Glasstabes gefördert. Bei Aufgabe des letzten Anteils Säure muß diese völlig farblos ablaufen und die Probe bis auf einen leichten bläulichen Ton (durch irreversibel gebundenen Farbstoff) entfärbt sein. Das Filtrat wird in der Regel in einen 100 ccm-Meßkolben übergeführt und dieser mit 0,01 n-Säure aufgefüllt; bei hoher Intensität der Färbung kann auch unmittelbar auf ein größeres Volumen verdünnt werden. Damit ist die Lösung für die colorimetrische Messung vorbereitet. Die ausgezogene Probe wird mit etwa 50 ccm Methanol in 2—3 Anteilen gewaschen, abgesaugt und zur Vorbereitung der Wägung im Hochvakuum etwa 12 Stunden getrocknet. Für die Berechnung der Analyse ist die Auswaage maßgeblich.

Im Falle der Behandlung der Probe im Frittenfilter ist folgende Abänderung vorzunehmen: Der gefärbte, abgesaugte Stoff wird vom Filter nach Befeuchten über einen Trichter in ein anderes mit verdünnter Säure gewaschenes Frittenfilter gespült und etwa noch an der Fritte haftende Teile mittels Glasstab abgelöst. Er kann auch unter Anwendung eines Zwischenbehälters auf das durch Salzsäure vom aufgenommenen Methylenblau ausgewaschene und von Faserresten durch Spülen befreite bisherige Filter gebracht werden. Es wird nunmehr mit der 0,01 n-Säure erschöpfend ausgezogen. Der Auswaage wird dementsprechend nach der Methanolauswaschung nur die Masse unterworfen, aus der das Methylenblau ausgezogen wurde.

Aus der colorimetrisch bestimmten Menge des ausgezogenen Methylenblaus und der Auswaage wird die aufgenommene Menge Farbstoff pro Gramm Substanz errechnet; diese Menge mal 0,14 ergibt das Gewicht des COOH pro Gramm. Aus diesem ergibt sich 1. das auf 1 Äquivalent COOH entfallende Molekulargewicht nach mg COOH : 1000 mg = 45 (COOH) : x (Mol.-Gew.) zu

$$X = \frac{45\,000}{\text{mg COOH}}$$

und 2. die Zahl der Glucosereste (Mol.-Gew. = 162) pro COOH zu

$$Z = \frac{45000}{\text{mg COOH} \cdot 162} = \frac{277{,}5}{\text{mg COOH}} .$$

7. Die colorimetrische Bestimmung von Methylenblau

Für die colorimetrische Bestimmung des Methylenblaus hatte ich zunächst das Dubosq-Tauchcolorimeter in der Ausführung der Firma Hellige u. Co. Freiburg/Br. (große Form mit 100-teiliger 10 cm Skala) benutzt. Für die Messungen wurde eine Anzahl Farbtyplösungen in den Verdünnungen von 1 Mol zu 50000, 75000, 100000, 150000, 250000 und 625000 vorrätig gehalten, da das Methylenblau Lösungen liefert, deren Farbstärkenverhältnis dem Lambert-Beerschen Gesetz nicht gehorcht.[1])

Die ausgezogenen Methylenblaulösungen wurden gegen eine Typlösung der nächst benachbarten Verdünnung oder gegen die nächst höhere und nächst niedrigere Verdünnung colorimetriert. Es zeigte sich aber bald, daß schon Verhältnisse der Schichthöhen, die von 1:1 um mehr als 20% abweichen, merkliche Fehler in den Ergebnissen aufweisen, da selbst in großen Verdünnungen die Abweichungen vom erwähnten Gesetz sich noch geltend machen und mit der Konzentration veränderliche Korrekturen erfordern.

Dieser Umstand, wie auch die mit der Ermüdung des Auges wachsende Unsicherheit, die mit der einwandfreien Einstellung des „weiß" der beiden reflektierenden Platten und der blauen Vergleichslösungen auf völlige Übeinstimmung verbunden ist, veranlaßte mich, eine objektive Meßmethode zu suchen. Ich fand eine solche in der Benutzung des „Neo-Helcometers" der Firma F. Hellige & Co. in Freiburg/Br. In diesem Instrument[2]) ist die Schichthöheneinstellung auf Grund des Farbvergleichs durch subjektive Beobachtung vermieden; an dessen Stelle tritt die objektive Messung der Lichtabsorption einer Lösungsschicht mit Hilfe einer Photozelle. Die

---

[1]) Kortüm, Z. physik. Chem. Abt. B. 34, 255 (1936).

[2]) Herrn Dr. F. Hellige möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für die Freundlichkeit aussprechen, mir ein Instrument zur Verfügung zu stellen.

Beschreibung des Instruments und der Einzelheiten seiner Betriebsweisen kann ich hier unterlassen, da ich darüber an anderer Stelle berichtet habe [1]).

Ich möchte mich darauf beschränken, auf den hier vorliegenden Fall der Colorimetrie des Methylenblaus näher einzugehen und sie durch einige Beispiele näher zu erläutern. Beim Neo-Helcometer fällt der von einer mit konstanter Spannung betriebenen Beleuchtungsbirne und einer Kondensorlinse ausgehende Strahlengang durch eine Meßblende mit verstellbarer Öffnung auf eine Sperrschichtphotozelle; die zu messenden Lösungen werden in Küvetten auf einer Wechselbühne in den Strahlengang eingeschaltet. Man stellt den Ausschlag des den Photostrom messenden Galvanometers für eine bestimmte Ausgangslösung (Wasser oder Lösung bekannter Konzentration) auf 100,0 Skalenteile ein; wird die zu messende farbstärkere Lösung statt jener eingeschaltet, so ergibt sich ein Rückgang des Ausschlags um x Skalenteile, entsprechend der Größe der Extinktion. Für den Bereich des zu messenden Konzentrationsgebietes der Farbstofflösung stellt man in jedem Fall eine Eichkurve auf. Die Empfindlichkeit des Meßinstruments kann man durch Vorschaltung bestimmter Farbfilter in gewissen Grenzen steigern. Ist einmal die empirische, auf eine größere Reihe von Meßpunkten sich stützende Eichkurve festgelegt, so können sich dann, da die Einstellung des Galvanometerzeigers fast momentan erfolgt, Einzel- und insbesondere Serienmessungen des Gehalts von Methylenblaulösungen in kürzester Zeit und recht genau durchführen lassen. Bei gleichbleibenden Arbeitsbedingungen bei Aufstellung der Eichkurve und Messung der gleichartig zusammengesetzten Lösungen kann der zu bestimmende Gehalt einer Lösung nur demjenigen Gehalt entsprechen, der den gleichen Ausschlag bei der Eichkurve hervorgerufen hat.

Die nachstehend aufgeführten Beispiele zeigen, daß jeder praktisch vorkommende Carboxylgehalt nach der neuen Methode bestimmt werden kann.

---

[1]) Angew. Chem. **54**, Januar 1941. — Außerdem finden Interessenten darüber auch Auskunft in dem Prospekt 7010 D der genannten Firma.

Beispiele

1. Baumwollcellulose

4 Parallelbestimmungen an demselben Muster (amerikanische Baumwolle) mit Alkohol, Aceton, Benzol extrahiert und mit 2 n-Natronlauge unter Stickstoff 8 Stunden gekocht

Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) in Schweizer Reagens = 2500

	I	II	III	IV
Ausschlag (Meßblende 65)[1] . .	48,2	25,5	72,7[2]	75,0[2]
Differenz gegen 100.	51,8	74,5	27,3	25,0
γ/100 ccm nach Eichkurve. . .	80	147	102	99
Volumen in ccm	100	100	100	100
Auswaage in g.	0,0812	0,1496	0,1022	0,1022
γ Methylenblau/g Substanz . .	987	984	998	968
Entspricht COOH mg/g	0,1383	0,1379	0,1397	0,1355
Glucosereste/COOH (277,5/mg) .	2006	2010	1987	2048

2. Baumwoll-Hydrocellulose

Mit n-Bisulfatlösung abgebaute Baumwollcellulose[3]

DP in Schweizers Reagens = 270

Ausschlag (Meßblende 65) .	54,7	Auswaage in g	0,1100
Differenz gegen 100	45,3	γ Methylenblau/g Substanz	618
γ/100 ccm nach Eichkurve .	68	Entspricht COOH mg/g . .	0,0866
Volumen in ccm	100	Glucosereste/COOH	3210

3. Baumwoll-Oxycellulose

a) mit H_2O_2 abgebaut (dasselbe Muster 2-mal bestimmt)

DP in Schweizers Reagens = 750

	I	II
Ausschlag (Meßblende 65) . . .	50,0	10,6
Differenz gegen 100	50,0	89,4
γ/100 ccm nach Eichkurve. . .	146	374
Volumen in ccm	250	100
γ Methylenblau regeneriert . .	365	374
Auswaage in g.	0,1730	0,1730
γ Methylenblau/g Substanz . .	2110	2160
Entspricht COOH mg/g	0.298	0,3025
Glucosereste/COOH	930	918

b) abgebaut mit NaOBr in Sodalösung

DP in Schweizers Reagens = 160

Ausschlag (Meßblende 100)	43,2	Auswaage in g	89
Differenz gegen 100. . . .	56,8	γ Methylenblau/g Substanz .	46 100
γ/100 ccm nach Eichkurve .	164	Entspricht COOH mg/g . .	6,45
Volumen in ccm	2500	Glucosereste/COOH	43
Summe γ Methylenblau reg.	4100		

---

[1]) Bei allen Messungen wurde mit denselben Rotfilter gearbeitet.

[2]) Mit Meßblende 100.

[3]) H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1565 (1937).

4. Veresterte Oxycellulosen (zwei verschiedene Proben)

Ausschlag (Meßblende 65)	57,4	83,0
Differenz gegen 100	42,6	17,0
γ/100 ccm	60	21
Volumen in ccm	100	100
γ Methylenblau regeneriert	60	21
Auswaage in g	0,1240	0,1262
γ Methylenblau/g Substanz	483	166
Entspricht COOH mg/g	0,0678	0,0233
Glucosereste/COOH	4070	10 900

5. Pappelholzcellulose, aufgeschlossen durch ClO_2-Lösung (0,3%-ig) und Natronlauge (8%-ig) bei gewöhnlicher Temperatur
DP in Schweizers Reagens = 1300

Ausschlag (Meßblende 100)	25,0	79,8
Differenz gegen 100	75,0	20,2
γ/100 ccm nach Eichkurve	232	91
Volumen in ccm	1250	3125
γ Methylenblau regeneriert	2900	2840
Auswaage in g	0,1470	0,1470
γ Methylenblau/g Substanz	19 700	19 330
Entspricht COOH mg/g	2,76	2,705
Glucosereste/COOH	100,5	102,3

6. Pappelholzcellulose von Nr. 5, nach Veresterung mit Diazomethan

Ausschlag (Meßblende 65)	92,0
Differenz gegen 100	8,0
γ/100 ccm nach Eichkurve	10
Volumen in ccm	100
Auswaage in mg	100
γ Methylenblau/g	100
Entspricht COOH mg/g	0,014
Glucosereste/COOH	19 700
Glucosereste vor Veresterung	102
Unverestert in %	11,7

7. Abgebaute Ramiecellulose, DP in Schweizers Reagens = 300

Ausschlag (Meßblende 65)	78,6	36,6
Differenz gegen 100	21,4	63,4
γ/100 ccm nach Eichkurve	92,5	184
Volumen in ccm	500	250
Summe γ Methylenblau reg.	4625	4600
Auswaage in g	0,0954	
γ Methylenblau/g	4847	4820
Entspricht COOH mg/g	0,679	0,675
Glucosereste/COOH	409	411

Dieselbe, mit Diazomethan veresterte Probe

Ausschlag (Meßblende 65)	55,0	γ Methylenblau/g	595
Differenz gegen 100	45,0	Entspricht COOH mg/g	0,0833
γ/100 ccm nach Eichkurve	66	Glucosereste/COOH	3330
Volumen in ccm	100	Unverestert in %	9,0
Auswaage in g	0,1108		

Da bei Meßblende 65 eine Differenz gegen 100 im Betrag von 1 Skt. noch mit Sicherheit ablesbar ist, kann die Bindung von 0,2 γ Methylenblau noch festgestellt werden. Dies entspricht bei einer Auswaage von 0,100 g einem COOH-Gehalt von 0,28 γ COOH/g oder einem Verhältnis Glucosemol/COOH von 1 Million, oder mit anderen Worten:

45 g COOH könnten in 162 Tonnen Cellulose nachgewiesen werden. (Die Abwesenheit saurer Fremdstoffe vorausgesetzt.)

8. Einwaage

Dank der im vorausgehenden Abschnitt nachgewiesenen Möglichkeit, den Gehalt von Methylenblaulösungen jeder Konzentration in dem Gebiet zwischen 0 und etwa 200 γ/100 ccm mit einer Genauigkeit von 1 γ/100 ccm zu bestimmen, hat man reichlich Spielraum in der Wahl der zur Messung zu verwendenden Cellulosemengen zur Verfügung.

Man richtet sich dabei nach der zu erwartenden, meist der Größenordnung nach abschätzbaren Aufnahmefähigkeit des Stoffes. Wenn beispielsweise carboxylreiche Oxycellulosen vorliegen, kann man mit einer Einwaage von 40—80 mg sich begnügen; bei sehr carboxylarmen Cellulosen, wie hochgereinigter Baumwolle oder Baumwollen, deren Carboxylgruppen durch teilweise oder vollständige Veresterung noch weiter vermindert sind, so daß auf beispielsweise 5000—10 000 Glucosemole nur eine freie Carboxylgruppe vorhanden ist, erhöht man zweckmäßig die Einwaage auf 100—250 mg. Erscheinen die zunächst anfallenden 100 ccm regenerierter Methylenblaulösung noch zu stark gefärbt, so verdünnt man sie nach Bedarf, entweder als Ganzes oder einen aliquoten Teil davon, auf ein solches Volumen, daß die Färbung einem Farbtonmuster von z. B. 100 bis 200 γ/100 ccm annähernd entspricht und nimmt dann die colorimetrische Vergleichsmessung vor.

9. Prüfung des Verfahrens

a) Identität der Ergebnisse

In zahlreichen Einzelfällen wurde die Übereinstimmung der Ergebnisse des Verfahrens bei Anwendung verschiedener Mengen des gleichen Stoffes überprüft. (Vgl. hierzu als Belege die Beispiele S. 50 u. 51.)

Es wurde die Übereinstimmung der Werte innerhalb weniger als 2% festgestellt; bei sehr niedrigen Carboxylgehalten (unterhalb 0,1 mg COOH/g Substanz) sind die Differenzen etwas größer als bei carboxylreicheren Stoffen, da die Fehler, z. B. Spuren anhaftenden Methylenblaus am Ventilrohr relativ mehr ins Gewicht fallen als bei letzteren. In der Regel überschritten aber auch bei den carboxylarmen Stoffen die Abweichungen wiederholter Messungen nicht die Grenze von 2% vom Mittel.

b) Prüfung durch Vergleich mit anderen Austauschverfahren

Wenn es zutreffend ist, daß das neue Methylenblauverfahren auf den Grundsätzen des Basenaustausches beruht, so muß bei Ausübung des Verfahrens unter Anwendung einer Metallsalzlösung anstatt der Methylenblaulösung der gleiche Gehalt an Carboxylgruppen gefunden werden.

Wir haben an einer größeren Zahl von Cellulosen diese Nachprüfung vorgenommen und unsere Annahme bestätigt gefunden. Naturgemäß eignen sich für diese Prüfung vorzugsweise Stoffe mit verhältnismäßig hohem Carboxylgehalt, da mit abnehmender COOH-Menge die durch den Austausch entstehenden Säuremengen immer kleiner werden und z. B. als n/1000- oder n/10 000-Lösungen wenig zuverlässig meßbar sind. Wir greifen hier 2 Beispiele für den Nachweis der Übereinstimmung heraus:

1. 0,499 g (Trockengewicht) einer aus Fichtenholz durch Aufschluß und weitgehende Reinigung mit Chlordioxydlösung und Natronlauge gewonnenen Cellulose in Form eines feingemahlenen und gesiebten Pulvers wurden im Frittenfilter mit 150 ccm 0,01 n-Salzsäure in Anteilen von je etwa 20 ccm zwecks Freilegung aller Carboxylgruppen gewaschen und hierauf nach Auswaschen mit dest. Wasser der erschöpfenden Behandlung mit einer n/1000-molaren Methylenblaulösung unterworfen. (150 ccm). In der durch Salzsäureauszug bis zur Farblosigkeit des Filtrats wiedergewonnenen Methylenblaulösung wurde colorimetrisch der Gehalt zu 10 000 mg bestimmt. Auf 1 g Cellulose bezogen, entspricht dieser 2,80 mg COOH. Hierauf wurde die Cellulose, die durch irreversibel gebundenen Farbstoff eine schwache blaugraue Färbung aufwies, ohne Entfernung vom Frittenfilter mit dest. Wasser bis zur Säurefreiheit des Filtrats ausgewaschen

und nunmehr mit 200 ccm einer genau neutralisierten n/10-molaren Chlorbariumlösung in Anteilen von 15—20 ccm unter häufigem Umrühren und jeweils längerem Stehenlassen umgesetzt. Die ersten etwa 80 ccm verbrauchten bei der Titration mit 0,01 Barythydratlösung und Phenolphthalein auf erste Rötung 2,75 ccm, die zweiten 70 ccm noch 0,25 ccm und die Nachwaschung mit 50 ccm noch weitere 0,15 ccm, insgesamt also 3,15 ccm. Auf 1 g Cellulose bezogen entspricht dies 6,3.0,46 = 2,835 mg COOH. Diese Zahl stimmt mit der ersterwähnten bis auf rund 1% überein; es dürfte damit der Nachweis der grundsätzlichen Übereinstimmung der Verfahren mit hinreichender Genauigkeit geliefert sein. Die zugehörigen Zahlen für Glucosereste/COOH sind 99 und 98.

2. In einer anderen Vergleichsbestimmung ergab eine stark abgebaute Baumwollcellulose (Oxycellulose):

	Methylenblau-methode	Chlorbarium-methode
Angewandte Menge in mg	80	1500
Revers. geb. Methylenblau in γ	514	—
Freiges. HCl aus m/10-$BaCl_2$-Lösung in mg	—	1,083
Entspricht COOH in mg	0,072	1,335
mg COOH/g Substanz	0,900	0,890
Glucosereste/COOH	308	312

10. Erörterung der Ergebnisse der Versuche

Die Erkenntnis, daß es sich bei der neuen Reversibel-Methylenblaumethode um eine Meßmethode handelt, die sich lediglich auf die Säurenatur der Carboxylgruppe des Basenaustauschers „Cellulose" stützt, erlaubt nun auch, gewisse ältere Versuche zur Ermittlung von Zusammenhängen unter einem anderen Gesichtspunkt zu betrachten. So wird man verstehen, daß das Bestreben (vgl. Dorée, a. a. O., S. 138), bei Oxycellulosen eine Abhängigkeit zwischen Methylenblauwert und Änderung der Kupferzahl unter dem Einfluß der Kochung mit Alkalilauge aufzufinden, nicht zu einer Feststellung der Gleichläufigkeit der Werte führen kann, da Acidität und Reduktionsvermögen der ursächlichen Verbindung ermangeln. Auch das Aufsuchen einer Beziehung zwischen Methylenblauwert und Jodzahl[1]) mußte ergebnislos bleiben. Dagegen muß zwischen „verbleibender

[1]) Brissaud, Mem. Poudres **26**, 93 (1934/5).

Aschenalkalität" und Methylenblauwert (Dorée, a. a. O., S. 138) in Übereinstimmung mit der Beobachtung ein konstantes Verhältnis bestehen. Die Erkenntnis der Austauschereigenschaft der Cellulose läßt auch die Erklärungsversuche der Vorgänge mit Hilfe von Membranpotentialen jetzt wohl gesucht erscheinen [1]).

Wie aus den Konzentrationsbeziehungen (S. 41) sich ableiten läßt, ist es in keinem Falle möglich, mit einer einzigen Umsetzung eine völlige Absättigung aller Carboxylgruppen zu erreichen. Hiervon bildet aber — vom praktischen Standpunkt aus gesehen — der Fall der Neutralisierung der Carboxylgruppe insofern eine Ausnahme, als die rückläufige Umsetzung

$$RCOOMe + HOH \rightleftarrows RCOOH + MeOH,$$

d. h. die Hydrolyse des Salzes der Cellulose, eine verhältnismäßig untergeordnete Rolle spielt. z. B. gibt eine Cellulose mit 300 Glucosereste/COOH, die völlig mit Methylenblau abgesättigt ist, an Wasser bei gewöhnlicher Temperatur rund 100 γ Methylenblau pro 100 ccm ab; d. h. bei 1 g etwa 1 % ihres Gehalts.

Man kann daher mit hinreichender Genauigkeit wenigstens vergleichsweise bei Cellulosen, die (wie die Oxycellulosen) verhältnismäßig reich an COOH-Gruppen sind, nach den früher erwähnten Vorschlägen von Schwalbe und Becker (a. a. O.) mit stark verd. Natronlauge in Anwesenheit von NaCl die Titration vornehmen, wobei allerdings das Ergebnis noch vom p_H des Umschlagwertes des Indicators abhängig ist.

So haben z. B. auch Neale und Stringfellow (a. a. O.) an einer Reihe von verschieden stark oxydierten Cellulosen titrimetrisch nachweisen können, daß deren Carboxylgehalt dem Verbrauch an Sauerstoff bei der Oxydation proportional verläuft. Die gleichen Autoren haben dann auch die Umsetzung dieser Oxycellulosen mit freien Carboxylgruppen in neutraler NaCl-Lösung verfolgt und die Änderung des p_H-Wertes der Salzlösung festgestellt, wie folgende Tabelle (Spalten 1–4) zeigt.

Berechnet man hierzu, wie der gefundene Säuregehalt (Spalte 5) zu demjenigen sich verhält, der dem Carboxylgehalt der Cellulose äquivalent ist (Spalte 6), so findet man die in

[1]) Neale u. Stringfellow, a. a. O.

Spalte 7 aufgeführten Zahlen, nach denen der Umsatz sich auf einen sehr mäßigen Betrag beschränkt. Merkwürdigerweise scheint den Autoren dieses Verhalten nicht aufgefallen zu sein, das eindeutig wieder auf die Basenaustauschereigenschaft der Cellulose hinweist.

COOH in Milliäq. pro g	Menge g	NaCl-Lös. 0,88 n ccm	p_H des Filtrats	mg HCl/L. aus p_H ber.	mg HCl/L. aus COOH ber.	% des ber. Ums.
3,69	1,000	25	3,55	10	134	7,4
6,32	1.000	25	3,15	26	230	11,1
8,42	1,000	20	3,00	36,5	306	11,9
20,00	1,000	25	2,63	88	730	12,0

Diese Eigenschaft tritt naturgemäß auch zutage, wenn man umgekehrt zur Titration von RCOOH versucht, RCOONa (Baumwolle in Natronlauge gequollen und bis zum Verbrauch des freien NaOH mit HCl austitriert) mit HCl zu titrieren, um die Menge des gebundenen Na zu bestimmen.

Es kann dann keine vollständige stöchiometrische Umsetzung mehr stattfinden, da nach

$$RCOONa + HCl \longleftrightarrow RCOOH + NaCl$$

Gleichgewichte sich ausbilden müssen (vgl. S. 41); eine direkte Titration mit wohldefiniertem Endpunkt ist also unmöglich. Das gleiche gilt auch für die Leitfähigkeitstitration nach Erich Schmidt (a. a. O.), bei welcher während des Zulaufs der Meßsäure bereits lange vor dem scheinbaren Ende des Säureverbrauchs (beim Anstieg des Säureastes der Kurve) schon HCl in der Titrierlösung vorliegt, so daß viel zu hohe Werte für den Säureverbrauch, d. h. für den COOH-Gehalt, gefunden werden. An sich ist die Leitfähigkeitstitration, wie in zahllosen Fällen erwiesen ist, einwandfrei; unrichtig ist jedoch, wenn Schmidt die Anwendbarkeit dieser Meßweise bei Cellulose damit begründet, dieses Meßverfahren habe bei einer Reihe von benannten Carbonsäuren (Laurinsäure, Palmitinsäure, Cholsäure, Anthrachinon-2-carbonsäure) genaue Werte geliefert.

Diese Voraussetzung muß aus dem Grunde als unrichtig bezeichnet werden, weil sämtliche genannten Säuren ausgehend von ihren gelösten Natriumsalzen titriert werden, somit dem vollständigen stöchiometrischen Umsatz unterliegen, während

die Salze der Cellulose unlöslich sind und daher im Gegensatz zu jenen Salzen den Gleichgewichtsregeln der Basenaustauscher folgen.

Wir müssen daher feststellen: die auffällig weitgehende Übereinstimmung in den Meßergebnissen von E. Schmidt, die an Dutzenden von Baumwollproben der verschiedensten Herkunft erzielt wurden und fast ausnahmslos vom Mittelwert 0,280% nur um 1,4% maximal abweichen, bürgt nicht für die Richtigkeit der Bestimmung, sondern beweist lediglich, daß das angewandte Reinigungsverfahren praktisch restlos zum Ziel geführt hat, so daß der Messung gleichartige Stoffe unterworfen wurden. Im übrigen haben Nachprüfungen, die Dritte an der Leitfähigkeitstitration von Baumwolle vorgenommen haben[1]), keineswegs die hohe Annäherung an die „theoretische" Form der Leitfähigkeitskurve erreicht, die in Schmidts Darstellung vorgeführt wird. Die englischen Verfasser haben vielmehr eine Kurvenform erhalten (a. a. O. S. 888), die sich ausgezeichnet mit derjenigen deckt, die für die Cellulose als Basenaustauscher sich ergeben muß, indem in ihr die mit der Zufuhr der Meßsäure wachsende Konzentration der nach der Gleichgewichtsformel unverbraucht vorliegenden H·-Ionen deutlich zum Ausdruck kommt.

Demnach ist die von Schmidt festgestellte Zahl von 0,280% CO_2, entsprechend 96 Glucoseresten, um ein Vielfaches zu hoch; die richtige Zahl wird sich durch Verwendung der Reversibel-Methylenblaumethode leicht ermitteln lassen.

Wir haben im übrigen, der Vollständigkeit der Beweisführung halber, die Anwesenheit unverbrauchter Salzsäure in verschiedenen Gleichgewichtsstadien nachgewiesen. Für diesen indirekten Nachweis erweist sich das Methylenblauverfahren als sehr brauchbar. Dabei ist der Gedankengang folgender: genau so wie RCOONa in Gegenwart von NaCl als Reaktionsprodukt von RCOONa+HCl mit HCl titriert wird, vollziehen wir die Säurezufuhr zum Ausgangsstoff Methylenblaucellulose (=RCOOM) in einer Methylenblaulösung (MCl).

Eine gemessene Menge RCOOM (deren vollständige Absättigung durch Nachweis der Identität der Konzentration von

[1]) Neale u. Stringfellow (a. a. O.).

aufgegebener Stammlösung und von ablaufendem Filtrat verbürgt ist) wird mit einem gegebenen Volumen Stammlösung verrührt, welchem eine gemessene Menge 0,01 n-HCl zugefügt ist. Im Filtrat muß dann eine Steigerung des Methylenblaugehalts sich feststellen lassen, die der Entnahme von Methylenblau aus RCOOM entspricht; wäre die Umsetzung stöchiometrisch, so müßten HCl angewandt und Methylenblaumehrgehalt äquivalent sein; ist zu wenig Methylenblau in Lösung gegangen, so entspricht die Differenz dem Gehalt des Methylenblaufiltrats an unverbrauchter HCl, entsprechend dem sich einstellenden Gleichgewichtszustand:

$$\frac{\text{RCOOM} \,.\, \text{HCl}}{\text{RCOOH} \,.\, \text{MCl}} \qquad \text{M} = \text{Methylenblaukation}$$

Ansatz 1. Angewandt 1,02 g einer mit ClO_2 gereinigten Buchenholzcellulose, gesättigt an Methylenblau, mit einem Gehalt von 0,895 mg COOH/g oder 0,913 mg COOH in 1,02 g, entsprechend 6520 γ Methylenblau (= Vorrat). Diese Cellulose, behandelt mit 25 ccm Stammlösung Methylenblau, die pro ccm 402 γ enthielten (total 10 050) und mit Zusatz von 1,56 ccm n/100-Salzsäure versehen war, ergab ein Filtrat von 12 810 γ oder eine Zunahme an Methylenblau um 2760 γ. 1,56 ccm Salzsäure enthält 0,570 mg HCl, welche (Mol.-Gewicht 320 für Methylenblau) 5000 γ Methylenblau äquivalent sind. Demnach wurden $\frac{2760}{5000} = 55{,}2\,\%$ der stöchiometrisch zu erwartenden Menge freigesetzt, und es blieben

$$5000 - 2760 = 2240\ \gamma \cdot \frac{36{,}5}{320} = 0{,}256 \text{mg HCl}$$

in 25 ccm am Umsatz unbeteiligt; das sind 44,8 % der angewandten Säure. Das Filtrat war anstatt neutral (da ja ein Unterschuß an Säure angewandt wurde, der stöchiometrisch nur 78,4 % des Methylenblauvorrats hätte verbrauchen können) sauer, im Ausmaß von 10,24 mg HCl/Liter = $0{,}28 \,.\, 10^{-3}$ n.

Ansatz 2. Angewandt 1,54 g derselben Methylenblaugesättigten Cellulose wie in Ansatz 1), entsprechend 9856 γ Methylenblau (= Vorrat). Behandelt mit 20 ccm Stammlösung Methylenblau (total 8040 γ) mit Zusatz von 0,50 ccm 0,01 n-HCl, ergab ein Filtrat mit 9380 γ, also Zunahme um 1340 γ. 0,50 ccm Salzsäure entsprechen 1600 γ Methylenblau, dem-

nach sind, entsprechend 260 γ Methylenblaudefizit noch 29,6 γ HCl in dem Filtrat vorhanden = 16,2% der angewandten Säure oder 1,48 mg HCl/Liter Filtrat; dieses ist also trotz des großen Überschusses an Methylenblau im Vorrat bereits sauer. Daraus folgt, daß bei der analogen Titration von Baumwolle in alkalischer Suspension nach Schmidt die Titration mit n/10-HCl in NaCl-Lösung irgendeiner Normalität stets zu Lösungen führt, die HCl enthalten und daß kein Titrationsendpunkt existiert, der einem Umschlag in ein saures Gebiet entspricht, im Gegensatz zum Fall der Titration von löslichen Alkalisalzen von Carbonsäuren.

Nach der Ausarbeitung unserer Methode wurde uns die Arbeit von Rebek[1]) über den Nachweis saurer Gruppen in der nativen Cellulose durch Salzbildung mit Krystallviolettbase bekannt. Auch in diesen Untersuchungen bleibt unbeachtet, daß Basenaustauschverhältnisse den Erscheinungen zugrundeliegen; das spielt indessen hier insofern keine erhebliche Rolle in den quantitativen Angaben, als die von Rebek gewählte Maßnahme der Einwirkung der freien Base des Krystallvioletts auf die als frei vorliegend angenommenen Carboxylgruppen, d. h. also die Vornahme einer Neutralisation, wie oben erwähnt, nur soweit der Berücksichtigung des Basenaustauschvorgangs bedarf, als die hierbei eintretende schwache Hydrolyse des Reaktionsproduktes nicht übersehen werden darf. Im wesentlichsten Punkte weicht die Arbeitsweise von Rebek von der unsrigen ab: Die gebundene Farbstoffmenge wird zwar ebenfalls durch Ablösung von der Faser mit Hilfe verd. Schwefelsäure in Lösung gebracht, dann aber wird diese zum Zweck der Farbstoffbestimmung nicht colorimetrisch gemessen, sondern eingedampft und mit Schwefelsäureüberschuß bis zur Zerstörung des Farbstoffs gekocht, worauf dann die Bestimmung des aus dem Farbstoff abgespaltenen Ammoniaks nach einer Mikrokjeldahlmethode erfolgt. Dieses Verfahren, dessen Verwendbarkeit sich durch Beleganalysen als einwandfrei erwiesen hat, ist jedenfalls sehr viel umständlicher als das colorimetrische Verfahren und kann dessen Genauigkeit bei Carboxylmengen, die einem Verhältnis Glucosereste/COOH größer als 1000 entsprechen, nicht erreichen.

[1]) Rebek, Kolloid-Z. 92, 217 (1940).

Bei Anwendung von Äther, Wasser, Petroläther, Benzol, Äther–Wassergemischen als Lösungsmittel für die Krystallviolettbase wurden COOH-Gehalte von 0,33—0,89 mg/g gefunden. Diese Zahlen entsprechen, umgerechnet auf Glucosereste/COOH, den Werten 840—310; sie fallen damit nach unserer Erfahrung in das Gebiet derjenigen, die mittelmäßig gereinigten, also noch saure Fremdstoffe enthaltenden Baumwollcellulosen eigen sind.

Herrn Prof. Dr. H. Staudinger möchte ich auch an dieser Stelle für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank sagen, wie auch für die Gastfreundschaft, die er als Leiter der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie mir in seinem Laboratorium gewährt hat.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg/Br.

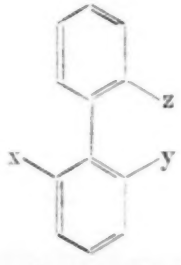
Behinderte Drehbarkeit bei orthosubstituierten Styrolderivaten

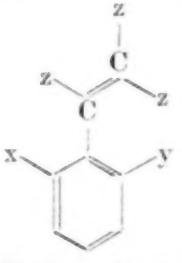
Von **Georg Wittig, Adalbert Oppermann** und **Kurt Faber**

Mit 1 Abbildung

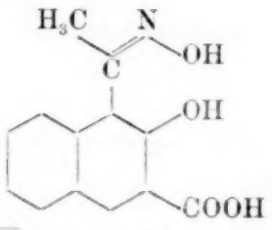
(Eingegangen am 6. Februar 1941)

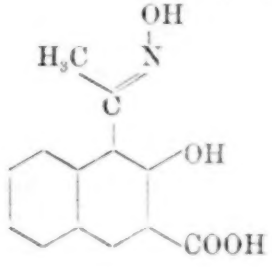
Nach den bekannten erfolgreichen Versuchen, orthosubstituierte Diphenyle vom Typus I in optische Antipoden zu zerlegen und damit eine Behinderung in der Drehbarkeit der beiden Benzolscheiben um ihre gemeinsame Achse nachzuweisen, lag es nahe, nun auch analog gebaute Styrolderivate vom Typus II in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen.

I 

II 

Dazu ermutigten die Befunde von Meisenheimer, Theilacker und Beißwenger[1]), denen zufolge das β-Oxim der 1-Acetyl-2-oxy-naphthoesäure (III) in optisch aktiver Form zu gewinnen ist, während das α-Isomere (IV) den

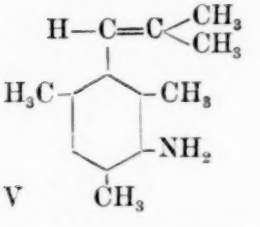
III 

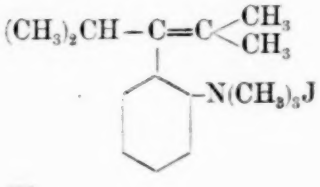
IV 

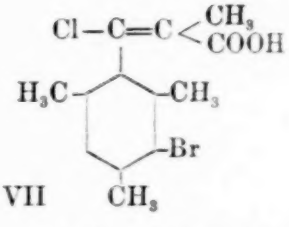
[1]) Liebigs Ann. Chem. **495**, 249 (1932).

Erwartungen gemäß keine Drehungsbehinderung zeigt, also keine optisch aktiven Formen bildet.

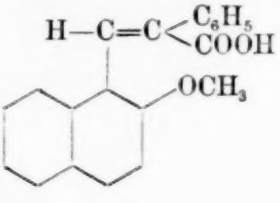
Bereits Adams und Mitarbeiter[1]) hatten versucht, Styrolabkömmlinge wie das Amino-isobutenyl-mesitylen (V) in ihre aktiven Komponenten zu zerlegen — allerdings ohne Erfolg. Erst als der zum Phenyl α-ständige Wasserstoff der Vinylgruppe durch einen voluminösen Substituenten ersetzt wurde, gelang die Spaltung der entsprechenden Styrolverbindungen. Mills und Dazeley[2]) zerlegten das Ammoniumsalz (VI) über das (+)-Bromcamphersulfonat in seine optischen Antipoden, die sich als überraschend beständig erwiesen und auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° nicht racemisierten. Schließlich glückte es Adams und Miller[3]), die Zimtsäure (VII) über ihr Chininsalz in aktiver Form zu gewinnen. In beiden Styrolderivaten ist das fragliche Wasserstoffatom durch einen Isopropylrest bzw. durch Chlor substituiert. Die beobachtete optische Aktivität beweist die Molekülasymmetrie der genannten Verbindungen, die darauf zurückzuführen ist, daß der Benzolkern und die Äthylengruppe nicht mehr frei drehbar um ihre gemeinsame Rotationsachse sind.

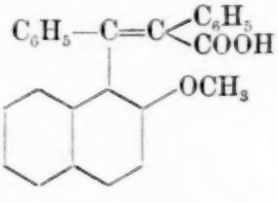

V


VI


VII

Unabhängig von diesen Untersuchungen haben wir nach erfolglosen Versuchen des einen von uns in Gemeinschaft mit Ehlers[4]), die Naphthalinderivate VIII und IX in ihre Anti-

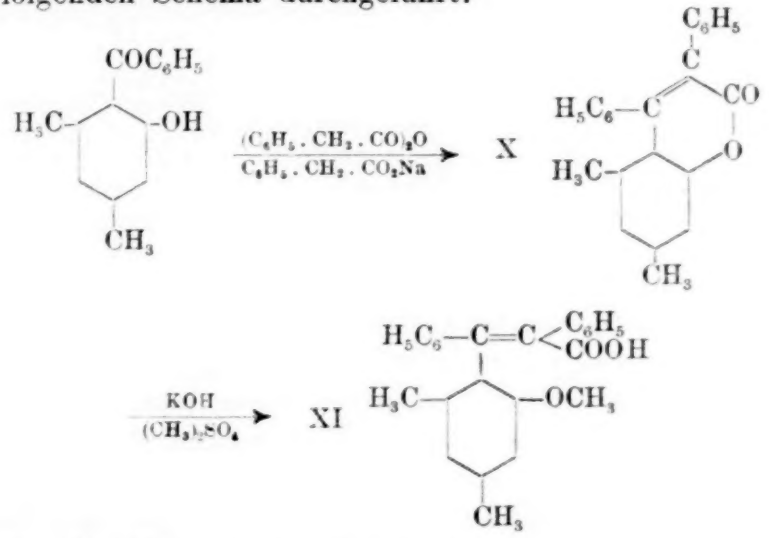

VIII


IX

[1]) J. Amer. chem. Soc. **50**, 2299 (1928); **52**, 2959 (1930).
[2]) J. chem. Soc. (London) **1939**, 460.
[3]) J. Amer. chem. Soc. **62**, 53 (1940).
[4]) Ehlers, Diplomarbeit, Braunschweig 1935.

poden zu zerlegen, die Spaltbarkeit der 2-Methoxy-4,6-dimethyl-α,β-diphenyl-zimtsäure (XI) studiert, deren Aminoester (vgl. weiter unten) sich schließlich in optisch aktiver Form gewinnen ließ[1]).

Die Synthese der Carbonsäure (XI) wurde entsprechend dem folgenden Schema durchgeführt:



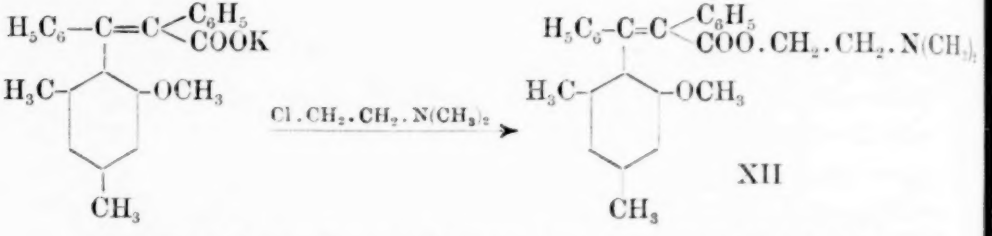
Das durch Friessche Verschiebung aus dem m-Xylenolbenzoat leicht erhältliche 2-Benzoyl-3,5-dimethyl-phenol wurde durch Kondensation mit Phenylessigsäureanhydrid und Natrium-phenylacetat[2]) in das zugehörige Cumarin (X) verwandelt. Dieses wurde beim Erhitzen mit Alkali zur Cumarinsäure aufgespalten, die beim Behandeln mit Dimethylsulfat im alkalischen Medium in die gewünschte 2-Methoxy-4,6-dimethyl-α,β-diphenyl-zimtsäure (XI) übergeht.

Die Versuche, die fragliche Säure und deren 5-Bromderivat über Salze des Brucins, Chinins und anderer Alkaloide, sowie des (—)-Menthylamins, in optisch aktiver Form zu gewinnen, waren erfolglos. Die Schwierigkeit einer fraktionierten Krystallisation der Salze ist z. T. darauf zurückzuführen, daß sie wenig krystallisierfreudig waren und dazu neigten, die schwer lösliche Zimtsäurekomponente abzuscheiden.

[1]) A. Oppermann, Diss. Braunschweig 1939; K. Faber, Diss. Freiburg/Br. 1941.

[2]) Entsprechend der früher ausgearbeiteten Cumarinsynthese nach Wittig, Liebigs Ann. Chem. **446**, 198 (1925).

Man führte daher die Zimtsäure (XI) in ein basisches Derivat über, um nun über Salze der Brom-camphersulfosäure eine Zerlegung des Styrols zu erzwingen. Die Umformung in den Ester des Dimethylamino-äthanols (XII) glückte, als man das Kaliumsalz der Zimtsäure mit dem Dimethyl-β-chloräthyl-amin, entsprechend dem folgenden Vorgang kondensierte:



XII

Die Umsetzung des erhaltenen Aminoesters mit (+)-α-Brom-campher-β-sulfosäure lieferte ein gut krystallisierendes Salz, das aus Methanol unter Zusatz von Äther fraktioniert gefällt wurde. Die nach mehrfachem Umkrystallisieren erhaltenen aktivsten Fraktionen zeigten eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +75^0$ (in Methanol), die im Verlauf von einigen Stunden auf den konstanten Endwert $[\alpha]_D^{20} = +42^0$ zurückging.

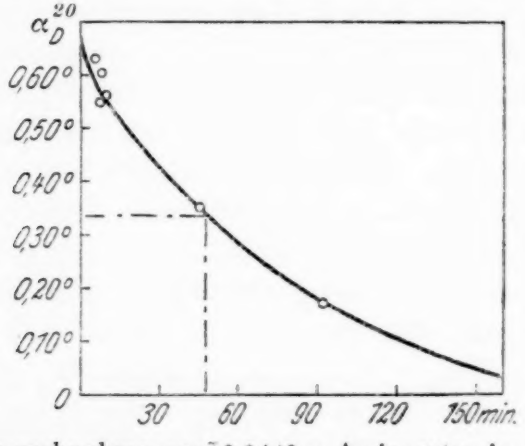


Abb. 1. Drehungsabnahme von 0,0449 g Aminoester in 5 ccm Methanol (Rohrlänge 2 dm, $T = 20^0$)

Der aus der höchstdrehenden Fraktion (VI. Fraktion, vgl. den experimentellen Teil S. 69) durch Abtrennen der Brom-camphersulfosäure mit Natronlauge gewonnene Aminoester hatte in Methanol den Rotationswert $[\alpha]_D^{20} = +39{,}0^0$. Auch beim freien Aminoester nimmt die optische Aktivität ab und

ist in diesem Falle nach einigen Stunden abgeklungen, wie die sinkenden Drehwerte des der V. Fraktion entstammenden Aminoesters zeigen (Abb. 1).

Der Kurvenverlauf der Drehungsabnahme beweist, daß die Racemisierung der aktiven Verbindung einer monomolekularen Reaktion entspricht, deren Konstante man nach der Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

berechnen kann. In diesem Falle muß man für a die spezifische Drehung zur Zeit $t = 0$ einsetzen, deren Wert sich durch graphische Extrapolation aus dem Kurvengang zu 37,8° berechnet[1]); entsprechend setzt man für $(a - x)$ die zur Zeit t gemessene spezifische Drehung ein. Die für die Reaktion erster Ordnung errechneten Werte für k zeigen eine hinreichende Konstanz, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

t (Minuten)	$[\alpha]_D^{20}$	k_{mono}
0	37,8	—
5	35,0	0,0154
6,5	33,4	0,0185
45	19,5	0,0147
92	9,5	0,0150

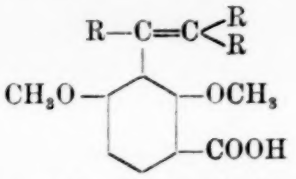
Aus dem Mittelwert der Konstanten $k = 0{,}0160$ berechnet sich nach der Formel

$$\tau = \frac{1}{k} \ln 2$$

die Halbwertszeit der Racemisierung zu 43 Minuten.

Mit der Gewinnung der optisch aktiven Verbindung ist der Nachweis erbracht, daß auch dieses Styrolderivat die Drehungsbehinderung orthosubstituierter Diphenyle zeigt. Da sich aber der Aminoester verhältnismäßig leicht inaktiviert, so ist die Behinderung bei der Rotation der Vinyl- und Phenylgruppe um ihre gemeinsame Achse nicht so groß, wie bei den von Mills und Adams aufgefundenen optisch aktiven Styrolen. Welche Faktoren bei der Unterbindung der freien Drehbarkeit maßgebend sind, wird weiterhin an Styrolabkömmlingen vom Typus

[1]) Dieser Anfangswert der Drehung kann angesichts der Racemisierbarkeit der Verbindung nicht direkt gemessen werden, da die Herstellung und Messung der aktiven Lösung eine gewisse Zeit erfordert.



geprüft, die aus Resorcin-dimethyläther und geeigneten Lithiumverbindungen[1]) leicht zugänglich geworden sind.

Beschreibung der Versuche

A. Synthese des Dimethylamino-äthanol-esters der 2-Methoxy-4,6-dimethyl-α,β-diphenyl-zimtsäure (XII)

2-Benzoyl-3,5-dimethyl-phenol

60 g im erwärmten Mörser rasch und fein pulverisiertes Aluminiumchlorid werden in einem geräumigen Kolben mit 65 g Benzoat des 3,5-Dimethyl-phenols gemischt, wobei eine lebhafte Reaktion eintritt. Man erhitzt die Reaktionsmasse im Ölbad bei 140° so lange, bis sich eine Probe klar in Natronlauge löst. Nach beendeter Umsetzung, die etwa $^1/_2$ Stunde benötigt, zersetzt man den Kolbeninhalt mit Salzsäure und Eis. Das entstandene Benzoyl-xylenol wird mit Benzol digeriert, abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 139—140°. Ausbeute 55% d. Th.

2,808 mg Subst.: 8,220 mg CO_2, 1,550 mg H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2$ Ber. C 79,6 H 6,2 Gef. C 79,8 H 6,2

3,4-Diphenyl-5,7-dimethyl-cumarin

In einem Kolben mit Steigrohr und Chlorcalciumrohr erwärmt man 29 g Phenyl-essigsäurechlorid mit 47 g phenylessigsaurem Natrium 1 Stunde auf 100°, um die Bildung von Phenylessigsäureanhydrid herbeizuführen. Dann fügt man 28 g 2-Benzoyl-3,5-dimethyl-phenol hinzu und steigert die Temperatur langsam auf 210°. Auf dieser Temperatur hält man die Schmelze so lange, bis sich eine Probe nicht mehr in Natronlauge löst, was nach ungefähr 7 Stunden der Fall ist. Der erstarrende Kolbeninhalt wird 2-mal mit 1 n-Natronlauge ausgekocht und der verbleibende Rückstand aus Eisessig um-

[1]) Wittig u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1197 (1940); **71** 1903 (1938).

krystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 169—170°. Ausbeute 69% d. Th.

2,774 mg Subst.: 8,60 mg CO_2, 1,42 mg H_2O.

$C_{23}H_{18}O_2$ Ber. C 84,6 H 5,6 Gef. C 84,6 H 5,7

2-Methoxy-4,6-dimethyl-α,β-diphenyl-zimtsäure

10 g des vorstehenden Cumarins werden in einer Lösung von 20 g Ätznatron in 100 ccm Methanol so lange auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht, bis eine Probe beim Zusatz von Wasser eine klare Lösung bildet, da das entstehende Natriumsalz der Cumarinsäure wasserlöslich ist. Daß bei dieser alkalischen Behandlung die entsprechende Cumarinsäure und nicht die stereoisomere Cumarsäure entstanden ist, folgt daraus, daß beim Ansäuern der alkalischen Lösung das ursprüngliche Cumarin zurückgebildet wird.

Um nun die Methylierung durchzuführen, destilliert man das Methanol auf dem Wasserbade ab und löst den Rückstand in Wasser. Hierzu fügt man einen Überschuß (etwa das Doppelte) der erforderlichen Menge an Dimethylsulfat. Nach etwa 2-stündigem Schütteln hat sich der Methylester der 2-Methoxy-4,6-dimethyl-α,β-diphenyl-zimtsäure gebildet, der in einer Lösung von 20 g Ätznatron in 50 ccm Wasser und 100 ccm Methanol verseift wird. Die Verseifung ist nach etwa 2-stündigem Kochen beendet, wobei das ziemlich schwerlösliche Natriumsalz der Methoxy-zimtsäure zum Teil auskrystallisiert. Man verdünnt mit heißem Wasser und säuert die Lösung, die klar sein muß, mit verd. Schwefelsäure an. Die freie Methoxyzimtsäure wird aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 203—204°. Ausbeute 73% d. Th.

3,918 mg Subst.: 2,480 mg AgJ.

$C_{24}H_{22}O_3$ Ber. OCH_3 8,7 Gef. OCH_3 8,4

Dimethylamino-äthanol-ester der 2-Methoxy-4,6-dimethyl-α,β-diphenyl-zimtsäure

14,4 g der obenstehenden Methoxy-zimtsäure werden in 50 ccm Methanol mit einer Lösung von 2,2 g Ätzkali in 50 ccm Methanol versetzt. Man dampft die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens ein und fügt dann so viel Äther hinzu,

bis kein Kaliumsalz mehr ausfällt. Das abgesaugte Salz, das weiße Krystallblättchen bildet, wird i. V. bei 100° getrocknet.

11,9 g Kaliumsalz der Methoxy-zimtsäure werden in 10 ccm wasserfreiem Dioxan mit 3,2 g β-Chloräthyl-dimethylamin[1]) 2 Stunden im Ölbad bei 120° erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man die Lösung mit dem 5-fachen Volumen Äther, wobei das gebildete Kaliumchlorid und nicht umgesetztes Kaliumsalz ausfallen. Nach dem Filtrieren und Verjagen der Lösungsmittel verbleibt ein Öl, das nach einiger Zeit erstarrt. Zur Reinigung verfährt man am besten wie folgt: Man löst den Aminoester in Methanol, kocht nach Zugabe von Tierkohle auf und filtriert. Zur Lösung läßt man unter Rühren aus einer Bürette sehr langsam Wasser hinzutropfen, wobei sich fast farblose, große Krystalle ausscheiden. Nach mehrfachem Umlösen in der angegebenen Weise schmilzt der Ester bei 80—82°. Ausbeute 80% d. Th.

4,378 mg Subst.: 0,122 ccm N (24°, 736 mm).

$C_{28}H_{31}O_3N$ Ber. N 3,3 Gef. N 3,1

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Pikrat des Aminoesters hergestellt: 0,22 g Aminoester in wenig Methanol wird mit einer heiß gesättigten Lösung von 0,12 g Pikrinsäure in Äthanol zusammengegeben. Nach einigem Stehen fallen gelbe Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 158—159° schmelzen. Die wieder erstarrte Schmelze zeigt den Schmp. 169,5—170,5°.

B. Darstellung des optisch aktiven Dimethylamino-äthanol-esters der 2-Methoxy-4, 6-dimethyl-α, β-diphenyl-zimtsäure

4,29 g Aminoester werden in 10 ccm Methanol gelöst und mit 3,13 g (+)-α-Brom-campher-β-sulfosäure vom Schmp. 44—46° versetzt (die spezifische Drehung der freien Bromcamphersulfosäure betrug in Wasser $[\alpha]_D^{20} = +92°$, in Methanol $[\alpha]_D^{20} = +95{,}5°$). Nach dem Filtrieren fügt man zu der Lösung 50 ccm Äther und läßt im Eisschrank auskrystallisieren. Innerhalb 24 Stunden scheiden sich 7,0 g farblose stab- und trapezförmige Krystalle ab, die bei 118 bis 125° schmelzen.

2,641 mg Subst.: 5,91 mg CO_2, 1,53 mg H_2O.

$C_{38}H_{46}O_7NBrS$ Ber. C 61,6 H 6,3 Gef. C 61,0 H 6,5

[1]) Ingold u. Rogers, J. chem. Soc. (London) **1935**, 723.

Die Drehung einer Lösung von 0,1145 g Salz in 10 ccm Methanol (2 dm-Rohr) hatte den beobachteten Anfangswert: $\alpha_D^{20} = +1{,}01°$, der in 24 Stunden auf 0,98° zurück ging. Der entsprechende Abfall der spezifischen Rotation war: $[\alpha]_D^{20} = 43{,}7° \longrightarrow 42{,}8°$.

Zur weiteren Fraktionierung wird eine gewogene Menge des Salzes in der doppelten Menge reinsten Methanols unter kurzem Aufkochen gelöst und dann mit der 4- bis 5-fachen Menge Äther versetzt. Im Eisschrank scheidet sich dann in etwa 12 Stunden die Hälfte der eingewogenen Salzmenge ab. Die Krystalle werden durch Abgießen von der Mutterlauge getrennt, gut mit Äther gewaschen und getrocknet. Die wiederholte Fraktionierung führte zu den in der folgenden Tabelle angeführten Rotationswerten.

Anfangs- und Endwerte der spezifischen Drehungen in Methanol bei 20°

Anzahl der Krystallisationen	Anfangswert	Endwert
0	+ 43,7	+ 42,8
1	+ 64,6	+ 42,1
2	+ 72,7	+ 42,1
3	+ 75,5	+ 41,7
4	+ 74,6	+ 41,8
5	+ 74,0	+ 42,0
6	+ 75,9	+ 42,2

Also anfängliche spezifische Drehung der aktivsten Fraktionen (Mittelwert von 3—6): $[\alpha]_D^{20} = +75{,}0°$. Endwert (Mittelwert von 0—6) $[\alpha]_D^{20} = +42{,}1°$. Dieser Endwert ist bei 20° nach 4 Stunden praktisch erreicht.

Einen geringen Drehungsabfall beobachtet man auch bei frisch bereiteten Lösungen des Salzes, die durch Vereinigung des gelösten Aminoesters mit der äquivalenten Menge der Sulfosäure entstanden sind. Fügt man nämlich zu einer Lösung von 0,215 g Aminoester in 3 ccm Methanol eine methanolische Lösung von 0,156 g Bromcamphersulfosäure und füllt auf 10 ccm Gesamtvolumen auf, so beobachtet man folgenden Drehungsabfall (2 dm-Rohr):

Zeit (Minuten)	0	40	150	360
$[\alpha]_D^{20}$	+ 44,1°	+ 43,1°	+ 42,8°	+ 42,8°

Der hier gefundene Endwert entspricht innerhalb der Fehlergrenze der Meßgenauigkeit den bei den Fraktionierungen erhaltenen Endwerten der spezifischen Rotation.

Der Schmelzpunkt des bei der 6. Fraktionierung gewonnenen Salzes liegt unscharf bei 125—135°. Die Analyse beweist, daß sich die Zusammensetzung des Salzes bei der Fraktionierung nicht geändert hat:

7,802 mg Subst.: 0,120 ccm N (21,5°, 754 mm). — 14,452 mg Subst.: 4,510 mg $BaSO_4$. — 16,239 mg Subst.: 4,120 mg AgBr.

$C_{38}H_{46}O_7NBrS$	Ber.	N 1,9	S 4,3	Br 10,8
	Gef.	„ 1,8	„ 4,3	„ 10,8

Zur Gewinnung des optisch aktiven freien Amins wurde eine Lösung der Salzfraktion V in Methanol schnell mit 0,2 n-Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion gegen Phenolphthalein versetzt und stark mit Wasser verdünnt, sodaß der Aminoester beim Digerieren mit den Glasstab sich teils an diesem, teils an der Wand in Schmieren absetzt, die mit Krystallen durchsetzt sind. Man gießt die Lösung ab, wäscht mehrfach mit reinem Wasser nach und trocknet den Aminoester im Vakuumexsiccator, wobei er krystallin erstarrt. Eine gewogene Menge davon wird in Methanol gelöst bzw. filtriert und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Diese Operationen müssen rasch durchgeführt werden, da die Racemisationsgeschwindigkeit erheblich ist. In der folgenden Tabelle sind die abnehmenden Werte der beobachteten Rotationen von 0,0449 g Aminoester in 5 ccm Methanol (2 dm-Rohr bei 20°), sowie die daraus berechneten spezifischen Rotationen zusammengestellt. Diese Werte liegen der auf S. 64 gebrachten Kurve zugrunde.

Zeit (Minuten)	0	5	6,5	9	45	92	16 Std.
α_D^{20}	+0,68	+0,63	+0,60	+0,56	+0,35	+0,17	+0,01
$[\alpha]_D^{20}$	+37,8	+35,0	+33,4	+31,2	+19,5	+9,5	+0,5

Das Salz der Fraktion VI wurde fein gepulvert, mit überschüssiger Natronlauge übergossen und damit gut verrieben, um die Bromcamphersulfosäure herauszulösen. Der Rückstand wurde abgenutscht und gut mit Wasser gewaschen. Da der

verbleibende Aminoester noch eine positive Reaktion auf Halogen nach Beilstein gab, wurde die Prozedur wiederholt. Die jetzt praktisch halogenfreien Krystalle wurden getrocknet und auf ihre Drehung hin untersucht. Die folgende Tabelle zeigt die Racemisierung von 0,0628 g Aminoester in 5 ccm Methanol (2 dm-Rohr, 20°).

Zeit (Min.)	0	5	8	16	26	48	110	167	237	390
α_D^{20}	+0,98	+0,87	+0,79	+0,70	+0,63	+0,49	+0,30	+0,25	+0,07	0,00
$[\alpha]_D^{20}$	+39,0	+34,6	+31,4	+27,8	+25,0	+19,5	+11,9	+10,0	+2,8	0

Der optisch aktive Aminoester (Fraktion VI) schmilzt in einem auf 78° vorgeheizten Bad bei 78,3—83,0°. Erhitzt man ihn dagegen langsam, so schmilzt er wie die racemische Verbindung bei 82—83°.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Deutschen Karls-Universität in Prag

Chromatographische Zerlegung der Abbaustufen von Clupein

Von **Ernst Waldschmidt-Leitz, Johann Ratzer** und **Fritz Turba**

(Eingegangen am 13. Februar 1941)

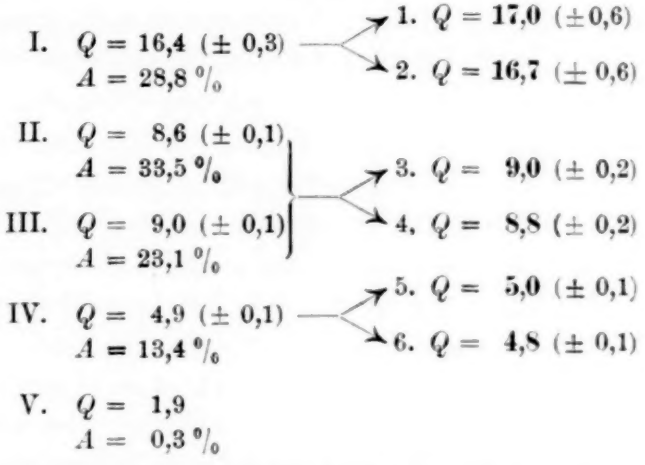
Eine Trennung von Peptidgemischen mittels chromatographischer Adsorption an Bleicherde haben wir in einer früheren Mitteilung[1]) an einem ersten Beispiel beschrieben; es betraf die Aufteilung der tryptischen Spaltprodukte eines basischen Protaminabkömmlings, des Clupeans. Es gelang hier die Isolierung von vier verschiedenen, chromatographisch einheitlichen Fraktionen von konstantem und charakteristischem Gehalt an freiem Aminostickstoff in nahezu quantitativer Ausbeute.

Dieses Verfahren haben wir inzwischen auf ein weiteres Beispiel angewandt, das Gemisch der Spaltprodukte, welches bei erschöpfender Einwirkung von Pankreasproteinase auf das Clupein selbst erhalten wird. Es hat auch hier zu einer sauberen und quantitativen Trennung geführt. Wie es das nachstehende Trennungsschema veranschaulicht, erhält man hier schon mit einer einzigen Adsorptionsvornahme drei durch Adsorption nicht mehr weiter zerlegbare Fraktionen von unterschiedlichem und gleichbleibendem Aminostickstoffgehalt; sie sind durch die Quotienten $N:NH_2$ = etwa 17, bzw. = etwa 9, bzw. = etwa 5 gekennzeichnet. In dieser Reihenfolge nimmt die Adsorbierbarkeit der Fraktionen ab. Insgesamt finden wir in den Fraktionen über 99% der Ausgangssubstanz wieder.

[1]) E. Waldschmidt-Leitz u. Fr. Turba, J. prakt. Chem. [2] **156**, 55 (1940).

Trennungsschema

(Angaben bedeuten: Q = Quotient $N:NH_2$, A = Ausbeute an Gesamtstickstoff, bezogen auf die im ursprünglichen Peptidgemisch vorhandene Menge)



Die chromatographische Fraktionierung der tryptischen Spaltprodukte des Clupeins verläuft glatter, aber grundsätzlich ähnlich wie die früher beschriebene der tryptischen Spaltprodukte von Clupean; auch in jenem ersten Beispiel ordnen sich die Fraktionen nach fallender Adsorbierbarkeit mit abnehmendem Aminostickstoffgehalt. Wie die nachstehende Gegenüberstellung zeigt, läßt sich das Abbaugemisch des Clupeans in vier, das des Clupeins in drei nach ihrem Quotienten $N:NH_2$ verschiedene Fraktionen zerlegen; die 3 Fraktionen aus Clupein finden wir, wenn auch in veränderter Ausbeute, auch im Abbaugemisch des Clupeans, das letztere unterscheidet sich aber durch eine weitere Fraktion vom Quotienten $N:NH_2$ = etwa 13.

Vergleich des tryptischen Abbaugemisches von Clupein und Clupean

Fraktion	Clupein		Clupean	
	Quotient $N:NH_2$	Ausbeute (%)	Quotient $N:NH_2$	Ausbeute (%)
I	etwa 17	28,8	etwa 18	31,4
II	„ 9	56,6	„ 13	10,1
III	„ 5	13,4	„ 9	34,4
IV	—	—	„ 5	14,7

Der Vergleich der Ausbeuten an den einzelnen Fraktionen lehrt, daß die Abbaugemische von Clupein und Clupean sich

vornehmlich in den Anteilen der Peptide von mittlerem Aminostickstoffgehalt unterscheiden. Wie wir wissen[1]), erfolgt die Umwandlung von Clupein zu Clupean durch Protaminase unter Abspaltung von freiem Arginin vom Carboxylende des Clupeins. Man kann daher mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, daß die Spaltstücke von mittlerem Aminostickstoffgehalt im Clupein selbst ganz oder doch teilweise dem das Carboxyl tragenden Molekülteile angehören.

Aus der bekannten Zusammensetzung des Clupeins, bei welchem acht Neuntel des Stickstoffs auf Argininreste und nur ein Neuntel auf Monoaminsäure-reste entfallen, ergibt sich nun zwingend der Schluß, daß für die Höhe des Quotienten $N:NH_2$ in den einzelnen Fraktionen ihr Argining ehalt ausschlaggebend ist; denn das Vorhandensein von Peptiden, welche nur oder überwiegend aus Monoaminosäuren aufgebaut wären, in einer Fraktion ist angesichts der gemessenen Ausbeuten nicht denkbar. Die Fraktionen vom Quotienten 18 und 17 müssen also Peptide mit vier, die Fraktion vom Quotienten 13 solche mit drei, die vom Quotienten 9 solche mit zwei und die Fraktionen vom Quotienten 5 Peptide mit einem Argininrest enthalten. Die Aufteilung mittels der chromatographischen Adsorption erfolgt also nach dem Argining ehalt der Peptide, und dieser vor allem muß für das Adsorptionsverhalten maßgebend sein; mit steigender Anzahl der Argininreste in einem Peptid steigt seine Adsorbierbarkeit durch die Bleicherde.

Diese Folgerung wird durch Modellversuche des einen von uns (Fr. T.), die wir hier nicht wiedergeben, eindeutig gestützt. Danach findet man die Adsorbierbarkeit von Arginin allein an die Bleicherde weit größer als etwa die des Dipeptids Leucyl-glycin oder des Tripeptids Leucyl-glycyl-glycin; andererseits ist die Adsorbierbarkeit von Arginin und von Glycyl-arginin gleich groß. Der Einfluß von Monoaminosäuren in einem Peptid ist also neben dem der Argininreste für die Adsorbierbarkeit von untergeordneter Bedeutung. Die erhaltenen Peptidfraktionen, auch wenn sie sich chromatographisch einheitlich verhalten, könnten also sehr wohl noch neben-

---

[1]) E. Waldschmidt-Leitz, Fr. Ziegler, A. Schäffner u. L. Weil, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **197**, 219 und zwar S. 222 (1931).

einander Gemische von Peptiden mit einer gleichen Anzahl von Argininresten, aber mit verschiedenem Monoaminosäuregehalt, also von verschiedener Kettenlänge enthalten; denn diese würde man mit dem angewandten Verfahren nicht trennen können. Für die Adsorbierbarkeit ist offenbar die Häufung basischer Reste maßgebend; für die drei basischen Aminosäuren Arginin, Lysin und Histidin findet man nämlich entsprechend der Abnahme ihres basischen Charakters in dieser Reihenfolge Abnahme der Adsorbierbarkeit, sie lassen sich aus ihrem Gemisch durch chromatographische Adsorption an Bleicherde leicht voneinander trennen.

Das Verfahren der chromatographischen Adsorption von Peptidgemischen, für welches nun zwei Beispiele vorliegen, dient der Strukturermittlung der Protamine als der einfachsten Eiweißkörper, deren Abbau wir mit einheitlichen Enzymen an eindeutig gekennzeichneten Abbaustufen festhalten. Wir haben es nunmehr unternommen, die getrennten Peptidfraktionen auf ihren Gehalt an den einzelnen Aminosäure-bausteinen und auf ihre Einheitlichkeit zu prüfen und die Reihenfolge der Bausteine in ihnen zu ermitteln. Eine der wesentlichsten Voraussetzungen für die Lösung dieser Aufgabe gerade bei den argininreichen Protaminen ist mit der Auffindung einer Methode erfüllt, die es erlaubt, Peptidgemische nur nach Maßgabe des Gehaltes an Argininresten zu zerlegen.

Versuche

Abbau des Clupeins durch Pankreasproteinase. 20,0 g Clupeinsulfat (lufttrocken, enthaltend 20,8% Stickstoff) wurden in Wasser gelöst, mit 100 ccm peptidasen- und protaminase-freier Proteinaselösung aus Pankreas [enth. 25 T.-(e.)] versetzt, mit n-NaOH auf $p_H = 8{,}0$ gebracht und mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt. Der Abbau war nach 4 Stunden bei 30° beendet, ein Zusatz weiterer Proteinase blieb wirkungslos; man maß in 5,0 ccm des Ansatzes nach van Slyke einen Zuwachs entsprechend 2,32 mg Aminostickstoff. Nach einstündigem Erhitzen der Verdauungslösung auf dem Wasserbad wurde von ausgefallenen Flocken durch Filtration getrennt und im Vakuum bei 20° bis zur Sirupkonsistenz eingeengt,

die Verdauungsprodukte wurden sodann mit Alkohol gefällt und mit Äther getrocknet.

Chromatographische Trennung der Spaltprodukte. 3,50 g der getrockneten Spaltprodukte wurden in 93 ccm Wasser gelöst; 0,10 ccm der Lösung verbrauchten nach Kjeldahl 3,66 ccm n/70-Säure entspr. 0,732 mg Stickstoff, 1,00 ccm ergaben nach van Slyke 1,53 ccm N_2 (24°, 742 mm), der Quotient $N:NH_2$ der Lösung betrug also 8,5.

91,7 ccm der Lösung (enth. 671,6 mg Stickstoff) wurden an eine Säule von Filtrol–Neutrol[1]) (Säulenhöhe = 73 mm, Durchmesser der Säule = 24 mm) adsorbiert, das Adsorbat wurde mehrmals mit wenig Wasser nachgespült (Adsorptionsrestlösung und Waschwässer vereint = Fraktion V). Daraufhin saugte man durch die Säule 200 ccm m/15-Phosphatpuffer von $p_H = 5{,}6$ (ergebend Fraktion IV), sodann noch 350 ccm m/3-Phosphatpuffer von $p_H = 5{,}6$ (ergebend Fraktion III) hindurch. Die Säule wurde nunmehr nach beendeter Entwicklung aus der Adsorptionsröhre herausgestoßen und an der scharf ausgeprägten Grenzschicht in einen oberen (= Fraktion I) und in einen unteren Teil (= Fraktion II) zerschnitten. Die Elution der im Adsorbat verbliebenen Anteile (Fraktion I, bzw. II) bewirkte man mit einer Lösung von 3 Teilen Pyridin und 7 Teilen 2n-H_2SO_4 (p_H = etwa 4).

Fraktion I. Quotient $N:NH_2$, im Adsorbat (= 10,7878 g) bestimmt, = 16,4; Gesamtstickstoff: 193,2 mg = 28,8% (zu den Bestimmungen verbraucht insgesamt 8,3 mg Stickstoff).

0,0464 g nach Kjeldahl: 4,15 ccm n/70-Säure: 0,831 mg Stickstoff.

0,3712 g nach van Slyke: 0,72 ccm N_2 (24°, 744 mm): 0,405 mg Aminostickstoff.

Eluiert mit 300 ccm Elutionslösung, die Elution bei 20° i. V. zur Trockne eingeengt und der Rückstand in 100 ccm Wasser aufgenommen, Operation noch 2-mal wiederholt bis zur Entfernung des Pyridins; Gesamtstickstoff in 100 ccm der Lösung: 176,8 mg.

0,50 ccm nach Kjeldahl: 4,42 ccm n/70-Säure: 0,884 mg Stickstoff.

10 ccm der Elution (enthalten 17,68 mg Stickstoff) zur Prüfung auf Einheitlichkeit abermals an Filtrol–Neutrol adsorbiert (Höhe der Adsorptionssäule = 20 mm, Durchmesser = 8 mm), die Säule darauf in einen oberen (= Fraktion 1) und einen unteren Anteil (= Fraktion 2) zerschnitten.

---

[1]) Bezogen von H. Bensmann, Bremen.

Fraktion 1. Quotient $N : NH_2$ (im Adsorbat bestimmt) = 17,0.

0,0422 g nach Kjeldahl: 3,28 ccm n/70-Säure: 0,653 mg Stickstoff. 0,4832 g nach van Slyke: 0,78 ccm N_2 (22°, 741 mm): 0,44 mg Aminostickstoff.

Fraktion 2. Quotient $N : NH_2$ (im Adsorbat bestimmt) = 16,7.

0,0579 g nach Kjeldahl: 3,58 ccm n/70-Säure: 0,716 mg Stickstoff. 0,5621 g nach van Slyke: 0,74 ccm N_2 (22°, 471 mm): 0,417 mg Aminostickstoff.

Fraktion II. Quotient $N : NH_2$, im Adsorbat (= 14,2681 g) bestimmt, = 8,6; Gesamtstickstoff: 225,3 mg = 33,6% (zu den Bestimmungen verbraucht insgesamt 9,0 mg Stickstoff).

0,0565 g nach Kjeldahl: 4,46 ccm n/70-Säure: 0,892 mg Stickstoff. 0,4556 g nach van Slyke: 1,50 ccm N_2 (24°, 743 mm): 0,84 mg Aminostickstoff.

Eluiert mit 380 ccm Elutionslösung.

Fraktion III. Quotient $N : NH_2$ (in der Elution von 250 ccm bestimmt) = 9,0 (zu den Bestimmungen verbraucht insgesamt 7,5 mg Stickstoff); Gesamtstickstoff: 154,7 mg = 23,1%.

1,00 ccm nach Kjeldahl: 3,09 ccm n/70-Säure: 6,19 mg Stickstoff. 10,00 ccm nach van Slyke: 1,24 ccm N_2 (25°, 741 mm): 0,690 mg Aminostickstoff.

Fraktion III und Elution von Fraktion II vereinigt und davon zur Prüfung auf Einheitlichkeit 20 ccm (enthalten 18,5 mg Stickstoff) wiederum an Filtrol-Neutrol adsorbiert (Höhe der Adsorptionssäule = 30 mm, Durchmesser = 10 mm), die Säule darauf in einen oberen (= Fraktion 3) und in einen unteren Anteil (= Fraktion 4) zerschnitten.

Fraktion 3. Quotient $N : NH_2$ (in wäßriger Suspension von 20 ccm bestimmt) = 9,0.

1,00 ccm nach Kjeldahl: 2,62 ccm n/70-Säure: 0,525 mg Stickstoff. 10,00 ccm nach van Slyke: 1,03 ccm N_2 (19°, 735 mm): 0,582 mg Aminostickstoff.

Fraktion 4. Quotient $N : NH_2$ (in wäßriger Suspension von 20 ccm bestimmt) = 8,8.

1,00 ccm nach Kjeldahl: 1,92 ccm n/70-Säure: 0,385 mg Stickstoff. 10,00 ccm nach van Slyke: 0,78 ccm N_2 (19°, 735 mm): 0,438 mg Aminostickstoff.

Fraktion IV. Quotient $N : NH_2$ (in der pyridinfreien Elution von 20 ccm bestimmt) = 4,9 (zu den Bestimmungen verbraucht insgesamt 5,4 mg Stickstoff); Gesamtstickstoff: 89,6 mg = 13,6%.

1,00 ccm nach Kjeldahl: 2,24 ccm n/70-Säure: 0,448 mg Stickstoff. 10,00 ccm nach van Slyke: 1,63 ccm N_2 (25°, 741 mm): 0,91 mg Aminostickstoff.

36,7 ccm der Elution (enthalten 16,5 mg Stickstoff) zur Prüfung auf Einheitlichkeit wiederum an Filtrol-Neutrol adsorbiert (Höhe der Adsorp-

tionssäule = 53 mm, Durchmesser = 15 mm), die Säule darauf in einen oberen (= Fraktion 5) und in einen unteren Anteil (= Fraktion 6) zerschnitten.

Fraktion 5. Quotient N : NH_2 (in wäßriger Suspension von 20 ccm bestimmt) = 5,0.

2,00 ccm nach Kjeldahl: 5,27 ccm n/70-Säure : 1,054 mg Stickstoff; 15,00 ccm nach van Slyke: 2,74 ccm N_2 (19°, 749 mm) : 1,58 mg Aminostickstoff.

Fraktion 6. Quotient N : NH_2 (in wäßriger Suspension von 20 ccm bestimmt) = 4,8.

2,00 ccm nach Kjeldahl: 3,00 ccm n/70-Säure : 0,600 mg Stickstoff. 15,00 ccm nach van Slyke: 1,63 ccm N_2 (19°, 749 mm) : 0,936 mg Aminostickstoff.

Fraktion V. Quotient N : NH_2 (in der Lösung von 50 ccm bestimmt) = 1,9 (zu den Bestimmungen verbraucht insgesamt 0,9 mg Stickstoff); Gesamtstickstoff : 1,74 mg = 0,3%.

5,00 ccm nach Kjeldahl: 0,87 ccm n/70-Säure : 0,174 mg Stickstoff. 15,00 ccm nach van Slyke: 0,48 ccm N_2 (20°, 743 mm) : 0,273 mg Aminostickstoff.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir ergebenst für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

Über den Abbau der Thymo-nucleinsäure durch Pankreasferment*)

(Nucleinsäuren, I)

Von **F. G. Fischer, H. Lehmann-Echternacht** und **I. Böttger**

(Eingegangen am 12. Februar 1941)

Die Untersuchung der strukturellen Gesetzmäßigkeiten im Bau tierischer Zellkern-Säuren stößt, wie bei vielen anderen hochmolekularen Naturstoffen, gleich zu Beginn auf eine Schwierigkeit: Auf die ihrer Isolierung in möglichst unverändertem Zustande. Keine der bisher bekannten Methoden bietet dafür Gewähr; ja, es hat den Anschein, als ob die Abtrennung der Nucleinsäuren von den übrigen Zellbestandteilen hydrolytische Vorgänge zur Voraussetzung hätte, welche auch die Säuren selbst angreifen. Es sind Präparate mit recht verschiedenen Eigenschaften, die je nach den Bedingungen der Darstellung erhalten und der weiteren Analyse unterworfen werden.

Die geringsten Veränderungen finden statt, allen Anzeichen nach, beim Herauslösen der Nucleoproteide und Fällen von nucleinsauren Salzen unter Vermeidung von alkalischen oder sauren Einwirkungen[1, 2]). Doch gehen auch hierbei ohne Zweifel hydrolytische Aufspaltungen vor sich, fermentativ beschleunigt im Laufe der vielen Stunden, die dieses Verfahren benötigt. Immerhin haben in dieser Weise dargestellte Nucleinsäurepräparate die höchsten Molekulargewichte. Aus der Viscosität von Lösungen der Natriumsalze und aus ihrer

*) D 20, 1941.

[1]) I. Bang, Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 189; **4**, 115 und 362; **5**, 317.

[2]) E. Hammarsten, Biochem. Z. **144**, 383 (1924).

Strömungsdoppelbrechung sind für die langgestreckten Moleküle Werte von 500000—1000000 geschätzt worden[3]).

Die verschiedenen Variationen des Verfahrens von Neumann[4, 5, 6]) zur Nucleinsäuregewinnung durch alkalischen Aufschluß liefern Präparate von verschiedenem Abbaugrad. Ihr Verhalten in der Ultrazentrifuge deutet auf Teilchen von uneinheitlichem Molekulargewicht, von 50000 bis zu mindestens 1 oder 2 Millionen[7]).

Wesentlich ist, daß auch die Geschwindigkeit der fermentativen Dephosphorylierung abhängig ist von der Molekülgröße der Präparate: Je stärker abgebaut sie schon sind, desto schneller wird durch Nucleotidasen aus Darmschleimhaut Phosphorsäure abgespalten[7]).

In eigenen Versuchen vor zwei Jahren war festgestellt worden, daß die von W. Klein[8, 9]) beschriebene Aufspaltung von Thymo-nucleinsäuren zur Gewinnung von Desribo-nucleosiden mit Fermentpräparaten aus Kalbsdünndarm nicht gelingt, wenn schonend dargestellte Nucleinsäuren angewandt werden. Eine schnelle Dephosphorylierung durch die aus Darmschleimhaut erhaltenenen Nucleotidasen findet hingegen statt, wenn eine Aufspaltung der Thymo-nucleinsäure durch „Nucleasen" aus Pankreas oder anderen Organen vorausgeht.

Die Einwirkung solcher „Nucleasen" auf Thymo-nucleinsäure ist schon der Kosselschen Schule bekannt gewesen[10, 11]) und später von Feulgen zum Gegenstand verschiedener Untersuchungen gemacht worden[12–14]). Sie ist als Umwandlung der

---

[3]) R. Signer, T. Caspersson u. E. Hammarsten, Nature 141, 122 (1938); W. T. Astbury u. F. O. Bell, Nature **141**, 747 (1938).

[4]) A. Neumann, Arch. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. 374 (1898); Suppl. 552 (1899).

[5]) R. Feulgen, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **90**, 261 (1914).

[6]) P. A. Levene, J. Biol. Chem. **53**, 441 (1922).

[7]) G. Schmidt, E. G. Pickels u. P. A. Levene, J. Biol. Chem. **127**, 251 (1939).

[8]) W. Klein, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **207**, 125, 202 (1932).

[9]) W. Klein, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **255**, 82 (1938).

[10]) T. Araki, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **38**, 84 (1903).

[11]) F. Sachs, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **46**, 337 (1905).

[12]) R. Feulgen, Chemie u. Physiologie der Nucleinstoffe, Berlin 1923.

[13]) R. Feulgen, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **237**, 261 (1935).

[14]) R. Feulgen, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **238**, 105 (1935).

gelatinierenden α-Form der thymo-nucleinsauren Salze in die nicht mehr gelatinierende, aber mit Säuren noch fällbare β-Form beschrieben; über den Verlauf und den Grad des vermutlich hydrolytischen Abbaues fehlten genauere Vorstellungen. Da diese Verflüssigung auch durch Erhitzen der α-thymo-nucleinsauren Salze in trockenem Zustand oder in wäßriger Lösung, schneller unter der Einwirkung von Alkalien, herbeigeführt wird, tritt sie in mehr oder weniger großem Umfange auch ein bei der Gewinnung der Nucleinsäuren selbst: Daher deren wechselnde Beschaffenheit und die gewaltige Streuung ihrer Teilchengrößen.

Das Thymo-nucleinsäure verflüssigende Ferment aus Schweinepankreas läßt sich mit Wasser aus den entfetteten und getrockneten Drüsen leicht ausziehen und durch eine Reihe von Reinigungsoperationen stark anreichern. Pankreatin oder andere käufliche Pankreaspräparate bieten als Ausgangsmaterial keine Vorzüge, da sie im gleichen Gewicht weniger dieses Ferments enthalten als Trockenpankreas selbst.

Mit der gereinigten Thymo-polynucleotidase können folgende Beobachtungen gemacht werden: 1. Läßt man die Fermentwirkung über die in wenigen Minuten eintretende, auffällige Verflüssigung der Nucleinsäuregallerten hinaus noch einige Stunden vor sich gehen, so entstehen Hydrolysate, die nicht mehr mit Salzsäure fällbar sind. 2. Die Lösungen werden mit fortschreitender Fermenteinwirkung saurer; diese muß also mit einem Freiwerden von Säuregruppen einhergehen, obwohl anorganische Phosphorsäure nicht abgespalten wird. 3. Mit abnehmender Viscosität der Nucleinatlösungen tritt eine starke Zunahme ihrer Leitfähigkeit und ihres osmotischen Druckes ein.

Die Löslichkeitseigenschaften der entstandenen Produkte und ihr Verhalten bei der Dialyse weisen darauf hin, daß die fermentative Hydrolyse tiefgreifend sein muß, daß sie jeweils nur wenige Nucleotide in gegenseitiger Verknüpfung beläßt. Die Anwesenheit von Mono-nucleotiden unter diesen Oligonucleotiden[15]) läßt sich sicher ausschließen: Bei der Dialyse

[15]) Wir schlagen diese Bezeichnung vor, in Anlehnung an die für Saccharide [B. Helferich, E. Böhm u. S. Winkler, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 991 (1930)] und Peptide [B. Helferich u. H. Grünert, Naturwiss. **28**, 411 (1940)] ähnlichen Kondensationsgrades empfohlene.

im Cellophanschlauch, unter Bedingungen, die ein schnelles Hinaustreten von Mono-nucleotiden gestatten, findet nur eine sehr langsame Abnahme der Phosphorkonzentration im Innenwasser statt. Weiterhin werden die Oligo-nucleotide in saurem Medium auch aus verdünnten Lösungen durch Molybdat gefällt, während Mono-nucleotide unter gleichen Verhältnissen nicht niedergeschlagen werden.

Zur Bestimmung der durchschnittlichen Molekülgröße der entstehenden und schließlich am Ende der Hydrolyse vorhandenen Nucleotide sind die dabei wahrnehmbaren Veränderungen, mit einer Ausnahme, wenig geeignet. Die starke Abnahme der Viscosität z. B., die augenblicklich nach Zugabe des Ferments zur Verflüssigung der Gallerte führt und, bei entsprechend gewählten Fermentgaben, schon in 10 Minuten nahezu ihr Ende erreicht haben kann, veranschaulicht zwar sehr eindrucksvoll die Zerkleinerung des kolloiden Moleküls, gestattet aber nicht ohne weiteres ihre Messung. Die innere Reibung der thymo-nucleinsauren Salze wird schon durch kleine Änderungen in der Konzentration der Wasserstoffionen und anderer Kationen sehr stark beeinflußt[2, 16]. Bei der Hydrolyse tritt aber ein Zuwachs an Säuregruppen ein; außerdem nimmt der Umfang der „Kationenpufferung“[2, 16] mit der Aufteilung des Moleküls stark ab. Zudem sind die Beziehungen zwischen Molekülgröße und Viscosität bei polyvalenten hochmolekularen Säuren komplexer Natur[16, 17, 18].

Analoge Gründe erschweren auch eine Auswertung der im Laufe der fermentativen Hydrolyse eintretenden Zunahme der Leitfähigkeit und des osmotischen Druckes; zu viele noch unbestimmte Faktoren verändern sich dabei. Die beobachteten Zunahmen der Gefrierpunktserniedrigung z. B. sind etwa so groß, wie es der Hydrolyse eines hochmolekularen Polynucleotids zu Mono-nucleotiden gleichen Dissoziationsgrades entsprechen würde. So weit geht aber die Aufspaltung sicher nicht. Die Ursache für die Größe der Effekte ist, daß die Kationen in der

---

[16]) W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A **181**, 249 (1938); **184**, 197, 302 (1939).

[17]) W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A **181**, 283 (1938).

[18]) H. G. Bungeberg De Jong u. Ong Sian Gwan, Kolloidchem. Beihefte **31**, 89 (1930).

Thymo-nucleinsäure vorwiegend osmotisch unwirksam sind[2, 16]), in den niedermolekularen Oligo-nucleotiden aber offenbar wirksam.

Zur näheren Kenntnis der entstandenen Oligo-nucleotide wurden daher Molekulargewichtsbestimmungen nach der von H. Brintzinger[19]) angegebenen Dialysenmethode ausgeführt. Das Verfahren war zwar bisher meistens nur an Molekülen mit kleinerem Gewicht erprobt, erschien aber auch für den vermuteten Bereich geeignet. Als Vergleichssubstanz diente zuerst ein Gemisch der Ribo-mononucleotide, dann reine Riboguanylsäure. Entgegen den bisher veröffentlichten, mit dieser Methode an anderen Stoffen gesammelten Erfahrung waren die Dialysenkoeffizienten sowohl bei dem Bezugs-mononucleotid wie den Oligo-nucleotiden nicht konstant, sondern nahmen bei fortschreitender Verdünnung stetig zu. Wie im Versuchsteil näher beschrieben, wird durch diese, einstweilen nicht verständliche Erscheinung die Auswertung der Bestimmungen unsicher. Die kleinsten, in einer Versuchsreihe ermittelten MG betrugen 1030, die höchsten, in einer anderen Reihe gemessenen, 1730, entsprechend einer Zusammensetzung der Oligonucleotide aus durchschnittlich 3,3 bzw. 5,3 Mononucleotiden. Innerhalb der Grenze dieser äußersten Werte, die bei einer Wiederholung der Messungen mit verfeinerter Methode sich wird einengen lassen, müssen die richtigen Werte liegen.

Genauer ließ sich die Bestimmung der Säuregruppen gestalten, die bei der fermentativen Hydrolyse frei gelegt werden. Bei Anwendung dialysierter α-Thymo-nucleinatlösungen und wirksamer, ebenfalls dialysierter Polynucleotidase läßt sich während der Fermentwirkung eine Zunahme der Acidität, z. B. von p_H 7,3 bis 5,8 wahrnehmen. Freie Phosphorsäure wird dabei nicht gebildet.

Titriert man einen hydrolysierten Ansatz mit Lauge bis $p_H \sim 9$ und subtrahiert man die Werte der Kontrollen mit entsprechenden Mengen Nucleinat und hitze-inaktiviertem Ferment, bzw. Ferment allein, dann ergibt sich, daß die Polynucleotidase

[19]) Literatur bei H. Brintzinger, Z. physik. Chem. Abt. A 187, 317 (1941).

auf 4 Phosphoratome 1 Säuregruppe freigemacht hat. Dieser Wert wird mit verschiedenen Nucleinsäure- und Fermentpräparaten erhalten, auch bei Versuchen mit größeren Fermentgaben. Ist er erreicht, dann bewirkt eine erneute Zugabe von Ferment keinen Aciditätszuwachs mehr. Es ist daher nicht wahrscheinlich, daß die Hydrolyse etwa infolge einer Hemmung des Ferments durch die gebildeten Oligo-nucleotide bei diesem Wert stehen bleibt; es ist wahrscheinlicher, daß damit die Wirkung der Polynucleotidase erfüllt ist.

Da in den Nucleinsäuren die Anwesenheit einer unbekannten, säurebildenden Komponente nicht anzunehmen ist, läßt sich folgern, daß beim hydrolytischen Abbau im Durchschnitt auf 4 Nucleotideinheiten zu den 4 vorhandenen Phosphorsäureaciditäten[20]) eine fünfte hinzukommt.

Das Stehenbleiben der Fermentwirkung gerade bei diesem Säuregruppenzuwachs spricht nicht dafür, daß er nur die Bedeutung eines Durchschnittswertes hätte, d. h. daß Oligonucleotide verschiedener Größe entstehen. Es ist vielmehr wahrscheinlicher, daß tatsächlich Tetra-nucleotide gebildet werden. Das wäre der erste experimentelle Hinweis darauf, daß die 4 verschiedenen Tetra-nucleotid-Bestandteile der Thymo-nucleinsäure in periodischer Folge im Säuremolekül angeordnet sind. Wenn bisher in der Literatur der Thymo-nucleinsäuren von ihrer „Tetra-nucleotid-Struktur" die Rede war, so beruhte das nur auf der Kenntnis ihrer Zusammensetzung aus äquimolaren Mengen der 4 verschiedenen Nucleotide, genauer gesagt, der 4 verschiedenen Basen. Die Größe des Moleküls war damit nicht richtig gekennzeichnet[21]), ebensowenig wie es bei den Ribo-nucleinsäuren der Fall ist. Der Bezeichnung „Tetra-nucleotid-Struktur" als Angabe einer Ordnung der einzelnen Nucleotide zu wiederkehrenden Vierergruppen fehlte bisher jegliche Unterlage.

---

[20]) H. Steudel, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **46**, 332 (1905); P. A. Levene, Nucleic Acids, New York 1931. Andersartige Angaben [Bredereck u. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 115, 1429 (1939)] deuten wahrscheinlich auf weitgehend abgebaute Produkte.

[21]) Z. B.: K. Makino, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **232**, 229 (1935); **236**, 201 (1935).

Ein sicheres Kriterium der einheitlichen Molekülgröße der durch die Thymo-polynucleotidase freigelegten Oligo-nucleotide wird sich erst durch systematische Fraktionierung (sei es durch Umfällung, sei es durch Dialyse) und Bestimmung der Molekulargewichte der einzelnen Fraktionen gewinnen lassen.

Darüber, sowie über die enzymatische Weiterspaltung dieser Nucleotide wird in einer weiteren Arbeit berichtet werden.

Aus den geschilderten Versuchen geht jedenfalls hervor, daß unter der Einwirkung der Polynucleotidase die riesigen, aus flachen Mononucleotid-Einheiten aufgeschichteten Stabmoleküle der Thymo-nucleinsäure, die einige hundertmal länger sind als ihre Dicke beträgt[22]), unter Freiwerden von Phosphorsäureaciditäten in Oligo-nucleotidgruppen zerlegt werden; damit ist die Größe von echt gelösten, osmotisch wirkenden, diffundierenden Säuremolekülen erreicht. Wahrscheinlich geht die Wirkung der „Nucleasen" aus anderen Geweben ebensoweit wie die des untersuchten Ferments aus Pankreas.

Die Umwandlung der α-Form der Nucleinsäuren in die Produkte, die als β-Form beschrieben worden sind[12, 13, 14]), ist nicht mit einer so tiefgreifenden Hydrolyse verknüpft gewesen. Es bedarf weiterer Untersuchungen zur Entscheidung der Frage, ob die Wirkung der Polynucleotidase etwa auf mehrere Bestandteile zurückzuführen ist, von denen einer, der die ersten Schritte des Abbaues bewirkt, mit der Feulgenschen „Nucleogelase" identisch wäre, „welche lediglich die gelatinierende Form der Nucleinsäure in die nichtgelatinierende überführt" [[12]), S. 274]. Es ist aber sehr wohl möglich, daß die Wirkung der „Nucleogelase" deshalb bisher nur unvollständig beobachtet werden konnte, weil zu geringe Fermentmengen oder zu bald unwirksam werdende Fermentpräparate angewandt wurden. Die Empfindlichkeit der „Nuclease" aus Pankreas gegen vergesellschaftete tryptische Fermente ist schon von F. Sachs beschrieben worden[11]).

Mit der hitzebeständigen, schon krystallisiert dargestellten Polynucleotidase aus Pankreas[23, 24, 25, 26]), die Hefe-nuclein-

[22]) W. T. Astbury u. F. O. Bell, Nature **141**, 747 (1938).
[23]) W. Jones, Am. J. Physiol. **52**, 203 (1920).
[24]) R. J. Dubos u. R. H. S. Thompson, J. Biol. Chem. **124**, 501 (1938).
[25]) G. Schmidt u. P. A. Levene, J. Biol. Chem. **126**, 423 (1938).
[26]) M. Kunitz, Science **90**, 112 (1939).

säuren hydrolysiert, ist die Thymo-polynucleotidase nicht identisch.

Zwar wirken unsere Präparate auch auf Hefe-nucleinsäure, gleich schnell, ob sie erhitzt oder nicht erhitzt worden sind. Thymo-nucleinsäure wird aber von erhitzten Polynucleotidase-lösungen nicht im geringsten mehr hydrolysiert[27]). Daraus ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit, daß die Oligo-nucleotid-(Tetranucleotid-)einheiten in den Thymo-nucleinsäuren in anderer Weise miteinander verknüpft sind als in den Hefe-nucleinsäuren.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Nucleinsäuren aus Kalbsthymus wurde nach Levene[6]) durchgeführt mit der Abänderung, daß der Eisenhydroxydniederschlag in einer Überlaufzentrifuge mit Trommel aus V2A-Stahl abgeschleudert wurde: Dadurch war die langwierige Filtration in der Hitze umgangen und der dabei eintretende, zuweilen recht weitgehende Abbau der Nucleinsäuren vermieden. Die erhaltenen Natriumsalze bildeten noch in 2%-igen Lösungen steife Gallerten. Die Umwandlung in Magnesiumsalze erfolgte durch mehrfache Umfällung mit Magnesiumacetat aus methanolischer Lösung.

Die Darstellung und die Eigenschaften der Polynucleotidase aus Pankreas werden in einer weiteren Arbeit beschrieben.

Alle Phosphorbestimmungen dieser Arbeit wurden nach den Angaben von E. Tschopp und E. Tschopp[28]) gemacht.

Einwirkung der „Nucleophosphatase" nach Klein auf Thymo-nucleinsäure und auf vorgespaltene Nucleinsäure

I. 142,2 mg thymo-nucleinsaures Ammonium (mit 10,0 mg org. geb. P) + 10 ccm H_2O + 1 ccm m-Ammonsulfat + 40 mg MgO. Nach Einstellung auf $p_H = 8{,}5$ mit Kohlensäure wurde mit 3 ccm „Nucleophosphatase"-Lösung versetzt, nach Klein aus 2 ccm Glycerinauszug aus Darmschleimhaut dargestellt. Nach 14^h bei 38° waren 9,0 mg P noch org. geb. Spaltung 10%.

II. 1422 mg α-nucleinsaures Ammonium (mit 100 mg P) + 25 ccm H_2O + 3 ccm m-Ammonsulfat-Ammoncarbonatpuffer vom p_H 7,0 + 4 ccm Pankreasextrakt (2 g Schweinepankreas-Trockenpulver mit 16 ccm H_2O

[27]) Die Unwirksamkeit erhitzter Ribo-polynucleotidase auf Thymo-nucleinsäuren ist schon [24]) festgestellt worden.

[28]) Helv. chim. Acta 15, 792 (1932).

ausgezogen). Nach 16^h bei 38° aufgekocht und auf 50 ccm aufgefüllt. Davon 5 ccm (10,0 mg P) + 7 ccm H_2O + 40 mg MgO, mit CO_2 auf p_H 8,5 eingestellt + 3 ccm „Nucleophosphatase"Lösung entsprechend Ansatz I. Nach 14^h bei 38° noch org. geb. P: 0,44 mg. Spaltung 95,6%.

Zunahme der Leitfähigkeit bei der Polynucleotidase-einwirkung

100 ccm einer dialysierten 1%-igen Lösung von thymonucleinsaurem Mg + 1 ccm einer Polynucleotidaselösung (20 mg Ferment). 37° Versuchstemperatur. p_H am Beginn der Einwirkung = 8,5. Vor Bestimmung der Leitfähigkeit (Apparat von Ruhstrat, Göttingen, mit Wechselstromgalvanometer) mußten die entnommenen Proben zur Flockung des Fermenteiweißes aufgekocht werden, da sonst Vergiftung der Elektroden eintrat. Messungen bei 21°. Die Fermentlösung allein hatte keine meßbare Leitfähigkeit.

Zeit in Stunden:	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Widerstand in Ω:	470	340	290	272	260	250

Am Ende des Versuches, der mit geringen Fermentmengen und bei ungünstigem p_H angesetzt wurde, waren noch immer salzsäure-fällbare Polynucleotide vorhanden.

Abnahme der Viscosität bei der Polynucleotidase-einwirkung

Die Viscositätswerte der 1—2%-igen Lösungen von nucleinsauren Salzen unterscheiden sich stark, je nach den Herstellungsbedingungen des Präparates. Sie schwanken auch, wenn die Lösungen nach dem Erhitzen verschieden lange bei der Meßtemperatur gestanden sind. Zuweilen werden auch bei der ersten Messung höhere Werte erhalten als beim nächsten Durchfließen.

10 ccm einer dialysierten, klar zentrifugierten 2%-igen Lösung von thymo-nucleinsaurem Mg wurden mit 10 ccm Wasser und mit 1 ccm salzfrei dialysierter Polynucleotidase-Lösung (5 mg Trockensubstanz) versetzt. Die Messung erfolgte im Ubbelohde-Viscosimeter mit hängendem Kugelniveau (Capillare 0,1002) bei 20,3°.

p_H am Beginn der Fermentwirkung 7,9, am Ende 6,9.

Zeit in Minuten:	2	5	10	14	24	34	51	116
Durchlaufszeit in Sekunden:	74,5	61,5	41	32,8	23	20	17	15

Eine Lösung von 5 mg Ferment in 21 ccm Wasser hat eine Durchlaufszeit von 14,3 Sekunden.

Der Hauptabfall der Viscosität erfolgt schon in den ersten 15 Minuten. Nach 2 Stunden ist sie fast so klein, wie die einer Lösung mit Ferment allein.

Zunahme der Gefrierpunktserniedrigung durch die Einwirkung der Polynucleotidase

Für die Messungen wurden dialysierte Lösungen von thymo-nucleinsaurem Na verwendet, denen zur Aktivierung der ebenfalls durch Dialyse gereinigten Polynucleotidase etwas Magnesiumsalz zugefügt wurde.

Ansatz I. 10 ccm einer etwa 10%-igen Lösung von thymo-nucleinsaurem Na + 5 ccm einer etwa 2%-igen Lösung von thymo-nucleinsaurem Mg + 5 ccm Polynucleotidaselösung mit etwa 30 mg Ferment. Im Ansatz enthalten: 81,5 mg P.

Ansatz II. Wie I, jedoch mit aufgekochtem Ferment.

Beide Ansätze 17,5 Stunden bei 37°.

I. $F = -0{,}275°$ II. $F = -0{,}030°$ $\Delta_F = 0{,}245°$.

Die Fermentlösung ergab weder sofort, noch nach 24 Stunden bei 37° eine meßbare Depression. Unter der Annahme, daß ein nicht dissoziertes Polynucleotid mit sehr hohem Mol.-Gew. zu nicht dissoziertem Tetranucleotid hydrolisiert wird, errechnet sich eine Depression von 0,06°.

Verschwinden der Salzsäure-fällbarkeit durch Einwirkung der Polynucleotidase

Durch Bestimmung der P-Menge, die im säurelöslichen Anteil vor und nach Wirkung des Ferments verbleibt, läßt sich der Abbau der Nucleinsäuren zu säure-nichtfällbaren Oligo-nucleotiden quantitativ verfolgen.

I. 5 ccm einer 2%-igen Lösung von thymo-nucleinsaurem Mg (mit 7,1 mg P) + 0,5 ccm Fermentlösung (2 mg Ferment). $p_H = 7$. 17,25 Stunden bei 37°, dann 1 ccm n-HCl zugegeben, zentrifugiert, in einem Teil der klaren Restlösung P bestimmt.

In der Restlösung 1,25 mg P = 97%.

II. Gleicher Ansatz wie I, jedoch Säurezugabe vor Fermentzugabe (zur Verhinderung einer Fermentwirkung) und sofortige P-Bestimmung. In der Restlösung 1,2% P.

III. Gleicher Ansatz wie I, jedoch mit aufgekochtem Ferment gestanden. In der Restlösung nach HCl-Fällung: 2% P.

Die Thymo-polynucleotidase wird also durch Erhitzen völlig inaktiviert. Hefe-nucleinsäure wird von den angewandten Polynucleotidase-Präparaten ebenfalls zu säurelöslichen Nucleotiden hydrolysiert; diese Wirkung wird jedoch in gleicher Weise auch von aufgekochten Fermentlösungen hervorgebracht.

IV. 5 ccm einer Lösung von Magnesium-ribo-nucleinat (etwa 2%-ig, mit 5,7 mg P) + 0,5 ccm Ferment (1,3 mg Trockensubstanz).

V. Gleicher Ansatz wie IV, jedoch mit erhitztem Ferment.

VI. Gleicher Ansatz wie IV, jedoch ohne Ferment.

Die drei Ansätze wurden nach 1 Stunde bei 37° (p_H zu Beginn = 7,0) mit je 0,5 ccm 2n-HCl versetzt und abzentrifugiert. In den Restlösungen waren vorhanden:

IV: 4,12 mg P = 72,3%. V: 4,07 mg P = 71,5%. VI: 0,99 mg P = 17,3%

Eigenschaften der Oligo-nucleotide

Um die Hydrolyse der Thymo-nucleinsäure mit Sicherheit möglichst vollständig durchzuführen, wurden größere Mengen an gereinigter Polynucleotidase und längere Zeiten verwandt als zum Verschwinden der Salzsäure-Fällbarkeit gerade erforderlich. Nach dem Abtrennen des Fermenteiweiß und anderen Reinigungsoperationen, die in einer weiteren Arbeit mitgeteilt werden sollen, wurden die Natrium- und Magnesiumsalze der Oligo-nucleotide als rein weiße Pulver erhalten, die im gleichen Gewicht Wasser noch löslich sind. Diese konzentrierten Lösungen sind zwar dickflüssig, aber nicht im geringsten gallertig. Beim Fällen der Nucleotide aus den 20%-igen Lösungen ihrer Salze mit Salzsäure werden sie nur zu etwa $^1/_3$ als Öl abgeschieden, das bei weiterer Salzsäure-Zugabe völlig in Lösung geht. Für die β-Nucleinsäure gibt Feulgen[13]) solche Konzentrationsverhältnisse an, um sie aus ihrem Salz frei zu machen und zu gewinnen.

Beispiel: 1 g Mg-oligo-nucleotid (mit 81,2 mg P) in 4 ccm H_2O wurden bei 0° mit 1 ccm 5 n-HCl versetzt und sofort zentrifugiert. 2,5 Minuten nach dem Ansäuern trennte man 5,2 ccm Restlösung ab, die 51,5 mg P enthielt. Das abzentrifugierte Öl löst sich auf Zugabe von weiteren 4 ccm H_2O + 1 ccm 5 n-HCl bei 0° fast völlig auf. In der klar zentrifugierten Lösung: 28,6 mg P.

In Wasser von 5° bilden freie Oligo-nucleotide etwa 1%-ige Lösungen, wobei wahrscheinlich schon Zersetzung eintritt.

Mit Molybdat in mineralsaurer oder auch essigsaurer Lösung werden die Oligo-nucleotide auch in starker Verdünnung gefällt, ebenso wie die Thymo- und Hefe-nucleinsäuren selbst. Daraufhin geprüfte Mononucleotide (alle Ribo-nucleotide, Desriboguanylsäure, Muskel-adenylsäure) werden hingegen durch Molybdat nicht gefällt.

Die dargestellten Magnesiumsalze enthielten 8,2—8,5 % P. Eine Guanin- und Adeninbestimmung ergab, daß beide Purine zu je 1 Mol pro 4 Atome Phosphor noch im Molekül vorhanden sind.

Kupfer-, Silber, Cadmium-, Quecksilber-, Blei- und Wismutsalze sind nahezu so schwer löslich wie bei der α-Thymonucleinsäure. Cobalt (2)-, Nickel (2)- und Chrom (3)-Salze sind hingegen bei den Oligo-nucleotiden viel leichter löslich, noch mehr Zink- und Mangan (2)-Salze. Bei der Prüfung von Lösungen des α-thymo-nucleinsauren Natriums und des Mg-Salzes der Oligo-nucleotide (je 5 ccm, beide Lösungen 0,1 %-ig in bezug auf P und 0,1 n-essigsauer) tritt bei der letzteren nach Zugabe von 2 ccm 1 m-Kobalt-, Nickel- und Chrom-Salzlösungen nur Trübung auf; mit Zink- und Mangansalzen bleibt die Lösung völlig klar. α-Thymo-nucleinsäure wird unter diesen Bedingungen größtenteils gefällt.

Bestimmung des Molekulargewichts der Oligo-nucleotide durch Dialyse

Die Messung des Dialysenkoeffizienten erfolgt nach der von Brintzinger[19]) angegebenen Methode, in der Ausführung von Jander und Spandau[29]) für Ionen von großem Molekulargewicht. Als Bezugssubstanz mit bekanntem Molekulargewicht M_s für die Ermittlung von M_x nach der Beziehung

$$\lambda_x \cdot \sqrt{M_x} = \lambda_s \cdot \sqrt{M_s}$$

dient tertiäres guanylsaures Natrium[30]) (mit 5,69 % P). Die Apparatur entspricht der von Brintzinger verwendeten.

Versuchstemperatur 27°. Die Rührung wird von Synchronmotoren betrieben (Innenlösung: 100 U/Min.; Außenlösung: 120 U/Min.). Als

---

[29]) Z. physik. Chem. Abt. A **185**, 325 (1939); **187**, 13 (1940).

[30]) H. Steudel u. E. Peiser, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **120**, 292 (1922).

Außenlösung dienen 18,0 Liter einer 5,64 %-igen Natriumnitratlösung (reinst, Merck). Die Zelle hat einen Durchmesser von 52 mm und wird mit 50 ccm Nucleotidlösung beschickt. Die Oberflächen von Innen- und Außenlösung müssen in genau gleicher Höhe liegen. Als Membran dient ein Ultracellafilter (Membranfilter-Ges., Göttingen) mit einem durchschnittlichen Porenradius von 500 ÅE. Vor den Bestimmungen befand sich die Membran zur „Gewöhnung" schon 5 Tage in der Lösung. Die Nucleotide werden in solcher Menge in eine 5,64 %-ige $NaNO_3$-Lösung gebracht, daß diese dann 0,02—0,04 %-ig an organisch gebundenem P ist. Vor dem Einfüllen in die Zelle befreit man von etwaigen Trübungen durch Zentrifugieren (15000 U/Min.). 0,5—1 Stunde nach dem Einpipettieren der auf 27° vorgewärmten Lösung werden zur Bestimmung des Anfangswertes 2-mal je 1 ccm entnommen und 2 ccm Natriumnitratlösung nachgefüllt. In gleicher Weise werden nach geeigneten Zeiten weitere Doppelproben entnommen, wobei das Flüssigkeitsvolumen stets auf 50 ccm ergänzt wird.

Die P-Bestimmungen erfolgen nach Veraschung der Proben mit Schwefelsäure–Wasserstoffsuperoxyd colorimetrisch nach der Vorschrift von E. Tschopp und E. Tschopp[28]). Die durch Zusatz von Nitratlösung bei jeder Probeentnahme eingetretene Verdünnung muß natürlich bei der Berechnung berücksichtigt werden. Konzentrationsangaben c in mg P pro 50 ccm; Dialysendauer t in Minuten;

$$\lambda = \frac{2{,}303}{t} \times \log \cdot \frac{C_0}{C_t} \cdot$$

Bestimmung von λ_s (Riboguanylsäureion: $M = 361$)

	C_0	C_t	t	$\lambda \cdot 10^3$
I	18,80	13,84	107′	2,86
II	13,28	7,18	187′	3,28

Bestimmung von λ_x (Desribo-Oligonucleotid)

I	21,50	14,52	233′	1,69
II	13,98	9,68	199′	1,85
III	9,30	3,36	535′	1,91

Die λ-Werte zeigen sowohl in den Bestimmungen mit Guanylsäure wie mit den Oligo-nucleotiden einen Gang, für den keine Erklärung gegeben werden kann. Die regelmäßige Zunahme der Werte mit abnehmender Konzentration der Innenlösung kann nicht etwa auf ihre abnehmende Viscosität zurückgeführt werden; denn in den betreffenden Konzentrationsbereichen haben die Lösungen der Nucleotide mit dem starken Natriumnitratgehalt nur unmeßbare Viscositätsunterschiede, wie besonders festgestellt wurde. Vor Erkenntnis der Ursachen des beobachteten Ganges läßt sich daher nicht angeben, welche

Werte vergleichbar sind. Willkürlich und sicher nicht streng zutreffend ist außerdem die Annahme, daß die Guanylsäure und die Oligo-nucleotide als vollkommen dissozierte Ionen diffundieren. Aus den λ_s- und λ_x-Mittelwerten errechnet sich $M_x = 1030$, aus den Werten bei gleicher Verdünnung (auf P bezogen, $\lambda_s = 3{,}28$; $\lambda_x = 1{,}86$) $M_x = 1120$. Berechnet für ein Tetranucleotid-Ion aus den vier verschiedenen Mono-nucleotiden $M = 1249$. Es ergaben sich also für die Oligo-nucleotide Molekulargewichte, die einer Zusammensetzung aus durchschnittlich 3,3, bzw. 3,6 Mononucleotiden (mit einem mittleren Mol.-Gew. von 327) entsprechen.

In einer Vorversuchsreihe unter etwas anderen Bedingungen, mit einem anderen Oligo-nucleotidpräparat und einem Gemisch der Mono-nucleotide aus Hefe-nucleinsäuren als Bezugssubstanz, wurden Werte erhalten von $\lambda_s = 3{,}55 \cdot 10^{-3}$ und $\lambda_x = 1{,}45 \cdot 10^{-3}$. Daraus errechnet sich ein durchschnittlicher Kondensationsgrad von 5,3 Mono-nucleotiden.

Bestimmung der bei der Polynucleotidase-einwirkung freiwerdenden sauren Gruppen

Die Polynucleotidase war durch 14-stündige Dialyse gegen fließendes destilliertes Wasser weitgehend von Ionen befreit (Membran: Cellophan 300).

Die Lösung des thymo-nucleinsauren Natriums (4 g in 200 ccm Wasser) war ebenfalls dialysiert worden, von der dabei aufgetretenen Flockung auf der Zentrifuge (15000 U/Min.) abgetrennt, mit 10 ccm n-Magnesiumsulfatlösung versetzt, mit n/10-NaOH auf p_H 7,55 eingestellt und dann für Ansatz I und II hälftig geteilt.

Ansatz I. Lösung des nucleinsauren Natriums + Fermentlösung (mit 100 mg Trockensubstanz) auf 250 ccm aufgefüllt.

Ansatz II. Gleicher Ansatz, jedoch mit aufgekochter Fermentlösung.

Ansatz III. Fermentlösung wie in I + 5 ccm n-Magnesiumsulfatlösung, durch Zusatz von n/10-NaOH auf p_H 7,62 gebracht, ebenfalls auf 250 ccm aufgefüllt.

Es wurden sowohl die auftretenden p_H-Verschiebungen gemessen wie die freiwerdenden sauren Gruppen durch Titration mit Natronlauge bestimmt.

Die p_H-Werte der bei 38° gehaltenen Ansätze (gemessen mittels eines Lautenschlägerschen Ionometers) betrugen nach t Minuten:

	$t = 0'$	6′	15′	960′
In I	(7,30)*)	6,78	6,34	5,83
„ II	7,30	—	—	7,40
„ III	7,62	—	—	7,36

*) Dieser Wert kann nach der Mischung von Ferment- und Salzlösung infolge des sofort einsetzenden Abbaus nicht direkt gemessen werden; er muß aber gleich dem in Ansatz II sein.

Nach 960′ fanden wir für je 20 ccm der Ansätze folgenden Verbrauch n/10-NaOH bis zum Umschlag von Phenolphthalein (Mikrobürette, Lupenablesung); angegeben sind Durchschnittswerte aus je 5 Titrationen mit Abweichungen von höchstens 3%:

Ansatz I: 1,214 ccm; II: 0,268 ccm; III: 0,134 ccm (bei $t = 0$ 0,062 ccm).

Durch Abbau der Nucleinsäuren und Selbstverdauung des Fermentes waren Aciditäten entstanden entspr. 1,214—0,268 = 0,946 ccm n/10-NaOH. Auf die Selbstverdauung entfielen 0,139—0,062 = 0,072 ccm.

Im Ansatz I waren also

$$\frac{250}{20}\,(0{,}946-0{,}072)\,.\,10^{-1} = 1{,}09 \text{ Milliäquivalent}$$

saure Gruppen freigeworden. Da in dem Ansatz 133,6 mg = 4,33 Millimol P vorlagen, sind auf 4 Millimol P 1,01 Milliäquivalent saure Gruppen aufgetreten.

Prüfung auf eine weitere Einwirkung der Polynucleotidase

82 ccm Ansatz I (enthält 43,7 mg P) mit n/10-NaOH genau neutralisiert, aufgekocht, vom geflockten Fermenteiweiß abzentrifugiert, mit n/10-NaOH auf $p_H = 7{,}40$ eingestellt, 2-mal 40 ccm von der auf 95 ccm angewachsenen Lösung abgeteilt und jeden Teil mit 18,4 mg Nucleinsäurephosphor auf 50 ccm aufgefüllt.

Ansatz Ia: 40 ccm dieser vorgespaltenen Nucleinsäurelösung + 5 ccm frische Polynucleotidaselösung (13 mg Trockensubstanz).

Ansatz Ib: wie Ia, jedoch Fermentlösung aufgekocht.

	$t = 0$	17^h
Ia.	$p_H = 7{,}31$	7,21
Ib.	7,29	7,36

Je 10 ccm nach 17^h verbrauchten an n/10-NaOH (Mittel aus 3 Titrationen):

Ia: 0,170 ccm; Ib: 0,162 ccm. Der Differenzwert liegt innerhalb der Fehlergrenze.

Die erneute Einwirkung der Polynucleotidase auf die im Ansatz I vorgespaltene Nucleinsäure machte also keine weiteren Säuregruppen frei.

Es sei als weiteres Beispiel noch eine Versuchsreihe angegeben, die unter ähnlichen Bedingungen, jedoch mit einem anderen Ferment- und Thymonucleinatpräparat durchgeführt wurde: I enthielt gleiche Mengen nucleinsaures Mg wie II, jedoch die doppelte Menge Ferment. III und IV waren die Kontrollen zu I und II, mit aufgekochtem Ferment. V enthielt nur Fermentlösung.

Nach 11 Stunden bei 38° ergab die Titration mit Phenolphthalein als Indicator nach Abzug der Kontrollwerte:

In I waren 1,09 Säureäquivalent pro 4 P freigeworden.
„ II „ 0,87 „ „ 4 „ „ .

Ansatz II wurde nach dem Aufkochen, Abtrennen vom Eiweiß und Einstellung auf $p_H = 7{,}10$ erneut mit einer gleichen Menge frischer Polynucleotidase 12 Stunden behandelt. Dadurch stieg der Wert der im ganzen freigewordenen Aciditäten nur auf 0,96 Äquivalent pro 4 P.

Mitteilung aus der anorganischen Abteilung des Allgemeinen Chemischen Laboratoriums und dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Hydrierungsaktivität von Nickel–Kupfer-Mischkatalysatoren

[Katalytische Untersuchungen an Legierungen, VII [1]]

Von **G. Rienäcker** und **R. Burmann**

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Februar 1941)

I. Einleitung

Im Rahmen einer Arbeitsreihe über die Wirkungsweise von Mischkatalysatoren stellten wir uns die Aufgabe, systematisch Kenntnisse der katalytischen Eigenschaften ausgewählter Modell-Mischkatalysatoren zu erlangen und Zusammenhänge zwischen ihrer Wirkung und ihrer Konstitution im chemischen wie im physikalischen Sinne zu finden. Von vornherein war es klar, daß nicht damit begonnen werden konnte, technisch wichtige Mischkatalysatoren trotz ihrer großen Bedeutung zu untersuchen, da diese Kontakte (häufig komplizierte Mischungen oxydischer Natur) chemisch und physikalisch zu unübersichtlich sind. Als einfache Modelle wurden binäre Legierungen auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht, da es schien, daß wir über deren Aufbau und über die Bindungsverhältnisse der Partner in ihnen ausreichende Kenntnisse besitzen. Doch lehrte das Studium der Katalyse mit für einfach gehaltenen metallischen Mischkrystallen (Ag–Au [2]), Cu–Au [2]),

[1]) Mitteilung VI: G. Rienäcker u. R. Burmann, Z. Metallk. **32**, 242 (1940).

[2]) G. Rienäcker, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 353 (1936).

Cu–Pd[1]), Cu–Pt[2]), Cu–Ni[3]), daß die katalytischen Eigenschaften dieser Legierungen zwar sehr charakteristisch und recht bemerkenswert sind, daß sie aber doch mit dem Bau der Legierungen und der darin enthaltenen Atome noch nicht in einen klaren Zusammenhang gebracht werden können. Das liegt im wesentlichen daran, daß die Kenntnisse über den inneren Bau der Metalle und Legierungen noch zu gering sind. Durch diese oberflächenchemischen Untersuchungen der Legierungen werden aber andererseits gerade Hinweise auf Änderungen oder Anomalien der inneren chemischen Konstitution der betreffenden Systeme gegeben, die der Konstitutionslehre der Metalle mit ihren bisherigen Methoden nicht zugänglich gewesen sind[4]).

Wenn also auch vom Standpunkt des Studiums der Mischkatalyse die Möglichkeit des letzten Verständnisses und der letzten Deutung noch fehlt, so besitzt doch vielleicht die Beschreibung der experimentell gefundenen katalytischen Eigenschaften einfacher Modellsysteme in engerem Rahmen einen gewissen Wert. Sie erlaubt in einzelnen Fällen einen Einblick in die Wirkungsweise der untersuchten Katalysatoren und führt zu der auf dem Gebiet der Katalyse nur sehr seltenen Möglichkeit von Voraussagen, die einer experimentellen Prüfung zugänglich sind.

II. Fragestellung

1. Im Rahmen der erwähnten Untersuchungen war die Äthylenhydrierung an Kupfer–Nickel-Legierungen studiert worden[5]). Die Messungen an den kompakten, in Form ausgeglühter Bleche benutzten Legierungen (Mischkrystallen) hatte

---

[1]) G. Rienäcker, G. Wessing u. G. Trautmann, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 252 (1938); G. Rienäcker u. E. Müller, unveröffentlichte Versuche.

[2]) G. Rienäcker u. H. Hildebrandt, G. Rienäcker u. R. Burmann, unveröffentlichte Versuche.

[3]) G. Rienäcker u. E. A. Bommer, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 302 (1939); G. Rienäcker u. H. Bade, unveröffentlichte Versuche.

[4]) G. Rienäcker, Metallwirtschaft **16**, 633 (1937); G. Rienäcker u. R. Burmann, Z. Metallk. **32**, 242 (1940); G. Rienäcker, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 369 (1940).

[5]) G. Rienäcker u. E. A. Bommer, a. a. O.

ergeben, daß die katalytische Wirksamkeit des Nickels und der Legierungen bis herab zu 19,8 Atom-% Ni fast völlig gleich ist (vgl. Abb. 1). Nickel ist aktiv, und die hohe Aktivität bleibt auch bis zu dem angegebenen Nickelgehalt fast unvermindert erhalten. Kupfer und die Legierungen bis zu 19,2 Atom-% Ni sind dagegen unter den gleichen Bedingungen sehr wenig aktiv, der Wirksamkeitssprung zwischen 19,2 und 19,8 Atom-% Ni beträgt fast 2 Zehnerpotenzen. Dieser Sprung fällt bemerkenswerterweise zusammen mit der Farbänderung der Legierungen; von 0 bis rund 19% Ni sind sie rot, kupferfarben, über 20% Ni besitzen sie die weiße Farbe des Nickels. Das katalytische Verhalten wie die Farbänderung sind heute aus dem Aufbau der Legierungen noch nicht zu erklären. Wir haben also im Gebiet zwischen 100 und 19,8 Atom-% Ni ein ausgesprochenes Übersteigern der Additivität der Wirkung, eine Verstärkung vor uns. Wegen des bemerkenswerten Verlaufes der Aktivitätskurve erscheint es von Interesse, festzustellen, ob diese Katalysatoren sich auch anderen Substraten gegenüber ähnlich verhalten; es ist also die nächstliegende Aufgabe, die Hydrierungsaktivität von Ni–Cu-Mischkontakten an anderen Reaktionen zu prüfen, um festzustellen, ob das gefundene Verhalten eine allgemeinere Eigenschaft dieser Katalysatoren zu sein scheint. In dieser Absicht wurde die Hydrierung der Zimtsäure untersucht, worüber in dieser Arbeit berichtet wird.

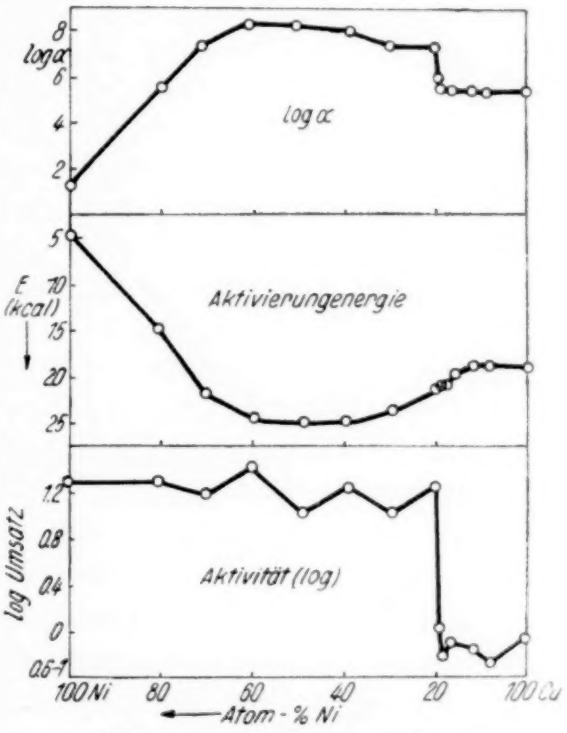


Abb. 1. Die Wirksamkeit von Ni–Cu-Katalysatoren bei der Äthylenhydrierung

2. Eine eingehendere kinetische Untersuchung der beschriebenen Äthylenhydrierung hat gezeigt, daß der Mechanismus

der gefundenen Verstärkung ziemlich verwickelt ist. Schon früher[1]) haben wir im Anschluß an Schwab und Schultes[2]) versucht, zur Beschreibung der gefundenen katalytischen Erscheinungen neben der Aktivität die Aktivierungsenergie zu benutzen. Sicher ist die Aktivierungsenergie in der heterogenen Katalyse eine oft recht unübersichtliche und zusammengesetzte Größe, doch spiegelt sich in ihr die energetische Wechselwirkung zwischen Katalysator und den sorbierten Substratmolekeln wider, die im Rahmen des Reaktionsgeschehens sicher von entscheidender Bedeutung ist. So lange wir keine bessere Möglichkeit haben, müssen wir die energetische Qualität eines Katalysators durch seine Aktivierungsenergie kennzeichnen, und zwar entspricht einem kleinen Werte der Aktivierungsenergie ein Katalysator hoher Qualität, einem großen Werte ein Katalysator geringer Qualität. Die (scheinbaren) Aktivierungsenergien der Äthylenhydrierung an Nickel–Kupfer-Katalysatoren zeigt ebenfalls Abb. 1, und zwar sind aus dem eben erwähnten Grunde die Aktivierungsenergien auf der Ordinate in umgekehrter Reihenfolge aufgetragen.

Zur Ergänzung der Beschreibung der Katalysatorreihe kann man nun nach der Arrheniusschen Gleichung

$$\log A = \frac{-E}{2{,}3 \cdot R\,T} + \log \alpha$$

noch die relative Zahl der „aktiven Stellen“ $\log \alpha$ des Katalysators berechnen, der Gang dieser Größe findet sich ebenfalls in Abb. 1.

Es ergibt sich jetzt folgendes schematische Bild der Verstärkungswirkung:

a) Nickel und die nickelreichen Legierungen katalysieren gut (hohe Aktivität); die hohe Reaktionsgeschwindigkeit ist darauf zurückzuführen, daß die Reaktion mit sehr kleiner Aktivierungsenergie verläuft. Diese Katalysatoren besitzen zwar sehr wenige „aktive Bezirke“ ($\log \alpha$ klein), die aber, energetisch gesehen, von hoher Qualität sind.

b) Die gleich hohe Reaktionsgeschwindigkeit an den Legierungen mit etwa 70 bis 20 Atom-% Ni ist dagegen zurück-

[1]) G. Rienäcker, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 353 (1936).

[2]) G.-M. Schwab u. H. Schultes, Z. physik. Chem. Abt. B, **9**, 265 (1930).

zuführen auf eine vergleichsweise hohe Zahl von „aktiven Stellen“ (log α groß), die aber energetisch nicht besonders wirksam sind (hohe Aktivierungsenergie).

Es ist nun bekannt, daß der Zusatz von Trägermaterial in vielen Fällen die Aktivität von Katalysatoren wesentlich verbessert. Diese Verstärkungswirkung durch Träger wird allgemein zurückgeführt auf eine Erhöhung der aktiven Oberfläche, also der Zahl der „wirksamen Bezirke“ des betreffenden Katalysators. Wir haben seinerzeit sofort gefolgert, daß, falls die oben gegebene schematische Beschreibung des Verstärkungsmechanismus den wirklichen Verhältnissen einigermaßen entspricht, reines Nickel und die nickelreichen Katalysatoren sich gut durch Trägersubstanzen verstärken lassen müßten, die Katalysatoren mit 70 bis 20 Atom-% Nickel dagegen vermutlich nicht oder nur sehr wenig. Die erstere Katalysatorgruppe besitzt ja im kompakten Zustande eine geringere Zahl von hochwertigen aktiven Zentren, die also durch Trägerstoffe wesentlich erhöht werden könnte; die zweite Gruppe hingegen, deren Wirksamkeit auf das Vorhandensein vieler, aber qualitativ schlechter aktiver Bezirke zurückgeführt worden war, müßte dementsprechend nicht wesentlich verbesserungsfähig sein. Dies ist zwar nur eine recht grobe Arbeitshypothese, die aber immerhin zur Prüfung durch das Experiment anregt.

Im folgenden wird berichtet über die Ergebnisse der experimentellen Bearbeitung dieser Fragen am Beispiel der Hydrierung der Zimtsäure an Kupfer–Nickel-Katalysatoren ohne Träger und mit Zusatz von Kieselgur als Trägermaterial.

III. Katalysatoren

1. Herstellung der Katalysatoren. Zur Hydrierung von gelösten Stoffen sind bekanntlich pulverförmige Katalysatoren am besten geeignet. Allerdings sind dann Aussagen über die Korngröße und Oberflächenentwicklung wesentlich schwieriger. Jedoch zeigt die Erfahrung, daß es gelingt, zu einigermaßen reproduzierbaren Korngrößen und damit auch katalytischen Aktivitäten zu kommen, wenn man die Herstellung der Katalysatoren unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen vornimmt.

Wir stellten die Katalysatoren durch Eintropfen reiner Nickel- bzw. Kupfernitratlösungen bekannten Gehaltes oder ihrer Mischungen in überschüssige Natriumcarbonatlösung dar; die entstandenen Carbonate wurden getrocknet und dann im Wasserstoffstrom reduziert. Zur Herstellung der Trägerkatalysatoren fällten wir die Carbonate in einer Suspension von feinpulvriger, reiner Kieselgur aus, und zwar stets im Mengenverhältnis 10 Gewichts-% Metall + 90% Kieselgur.

Beispielsweise wurde ein Trägerkatalysator mit 50 Atom-% Cu und 50 Atom-% Ni folgendermaßen dargestellt: In eine Mischung von 20 ccm 2 m-Na_2CO_3-Lösung, 80 ccm H_2O und 5,3 g Kieselgur ließ man unter elektrischer Rührung (konstante Drehzahl) eine Mischung von 5 ccm 1 m-Nickelnitrat und 5 ccm 1 m-Kupfernitrat mit konstanter Tropfengeschwindigkeit einlaufen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, gründlich ausgewaschen und bei 130° getrocknet. Das getrocknete Pulver wurde gut zerrieben und im Supremaxrohr in reinem Wasserstoff bei 300° reduziert. Der Wasserstoff war durch alkalische Permanganatlösung, Plumbitlösung und durch ein Rohr mit kalter (−78°), zuvor i.V. ausgeglühter Aktivkohle gereinigt worden, Gummiverbindungen waren an der Reduktionsapparatur vermieden. Da die so erhaltenen Katalysatoren luftempfindlich waren, mußten sie unter Wasserstoff in das Hydriergefäß gebracht werden (vgl. S. 102).

Katalysatoren, die bei wesentlich höheren Temperaturen als 300° reduziert worden waren, zeigten eine beträchtlich geringere Aktivität, z. B. ein Trägerkatalysator aus reinem Nickel:

Reduktionstemperatur (°C) .	300	450	600
Hydrierungsaktivität	3,00	2,77	0,13

2. Röntgenographische Untersuchung. Aus der Art der Herstellung ist schon anzunehmen, daß Cu–Ni-Mischkatalysatoren mit oder ohne Träger wirklich atomar gemischt sind, daß sich also Mischkrystalle gebildet haben. Daß diese Annahme zutrifft, konnte durch röntgenographische Untersuchung der Katalysatoren bestätigt werden[1].

Proben der reduzierten Katalysatoren, die unter Wasserstoff in dünnwandige Glascapillaren (sogen. „Markröhrchen") eingefüllt und abgeschmolzen worden waren, wurden in einer Debye-Scherrer-Kamera von 57,3 mm Durchmesser unter

[1] Bei ganz ähnlich hergestellten Cu–Ni-Fällungskatalysatoren konnten G.-M. Schwab u. W. Brennecke [Z. physik. Chem. Abt. B 24, 393 (1934)] auch das Vorliegen homogener Mischkrystalle nachweisen.

Verwendung von gefilterter Cu-K_a-Strahlung aufgenommen. Das Röntgenbild eines Mischkatalysators ohne Träger von der Zusammensetzung 50 Atom-% Ni und 50 Atom-% Cu zeigte schon qualitativ, daß ein homogener Mischkrystall vorlag (Abb. 2, *b*).

Die Auswertung ergab folgende Gitterkonstanten:

Zusammensetzung	Å (gef.)	Å (theor.)
100 Ni	3,52	3,52
50 Ni, 50 Cu . . .	3,57	3,565
100 Cu	3,61	3,61

Hingegen erhält man keine homogene Mischung, wenn man die reinen getrockneten Carbonate der beiden Metalle

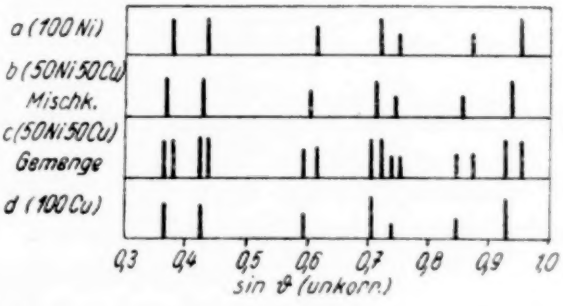


Abb. 2. Debye-Scherrer-Aufnahmen von Ni–Cu-Katalysatoren ohne Trägerzusatz

sehr innig vermengt (elektrische Reibmaschine) und dies so entstandene Gemenge bei 300° reduziert. Die Röntgenaufnahme eines solchen Gemenges mit 50 Atom-% Ni und 50 Cu ist in Abb. 2 unter *c* schematisch wiedergegeben, sie zeigt die unveränderten Cu- und Ni-Linien nebeneinander.

IV. Meßmethodik und Ausführung der Versuche

1. Substrat und Apparatur. Wir hydrierten eine Lösung von Zimtsäure (Kahlbaum, reinst, zur Reinigung nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert), und zwar jeweils 50 ccm m/20-Zimtsäurelösung in einer 50%igen alkoholischen Lösung. Der theoretische Wasserstoffverbrauch betrug demnach 2,5 Millimole = 56 ccm (0°, 760 mm).

Die Hydrierung geschah in einer Schüttelente von 200 ccm Volumen, die durch einen Elektromotor mit konstanter Frequenz bewegt wurde; zur Messung des Wasserstoffverbrauchs diente die laboratoriumsübliche Anordnung. Der Wasserstoff-

verbrauch wurde in bestimmten Zeitabständen abgelesen. Die „Aktivität“ A ist dann gegeben durch:

$$A = \frac{\text{Wasserstoffverbrauch (ccm)}}{\text{Minute . g Katalysator}}.$$

Zur Hydrierung benutzten wir jeweils etwa 1—2 g Katalysator, so daß bei einer Aktivität von $A = 1$ die Reaktion in

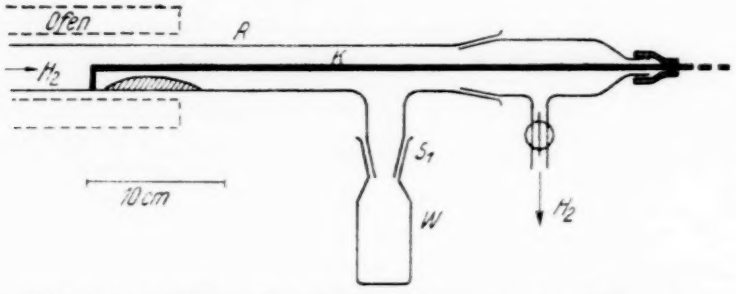


Abb. 3. Abfüllen der Katalysatoren in das Wägeglas

rund 60—30 Minuten beendet war. Die Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme von der Zeit verlief linear.

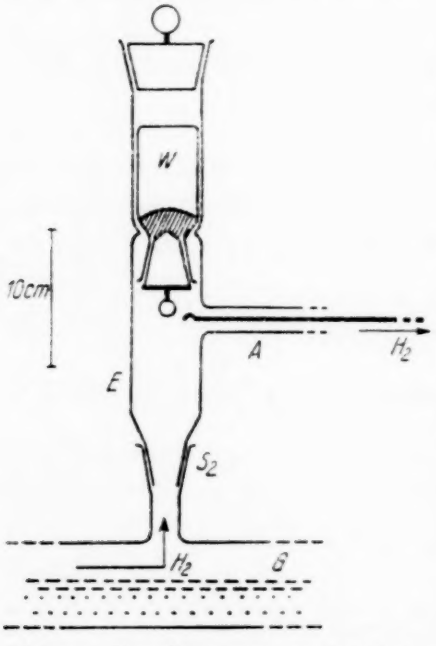


Abb. 4. Beschickung des Hydriergefäßes mit dem Katalysator

Mit Katalysatoren der gleichen Zusammensetzung wurden mehrere Parallelversuche ausgeführt, die befriedigend übereinstimmten.

2. Beschickung des Schüttelgefäßes unter Luftabschluß. Wegen der erwähnten Luftempfindlichkeit der Katalysatoren ging die Beschickung der Schüttelente mit gewogenen Katalysatormengen folgendermaßen vor sich (vgl. Abb. 3 und 4). Zum Abfüllen des Katalysators trug das Reduktionsrohr R einen Ansatz S_1, an den entweder zur direkten Beschickung des Hydriergefäßes dessen Schliff S_2 angesetzt werden konnte oder der Schliff eines Wägeglases W. Im allgemeinen überführte man im Wasserstoffstrom geeignete Mengen des

Katalysators mittels des Glasschiebers K in das vorher mit Wasserstoff gefüllte Wägeglas, das im starken Wasserstoffstrom verschlossen und dann gewogen wurde. Zur Entleerung wurde das verschlossene Wägeglas in den Einfüllaufsatz E gebracht, ein Wulst fixierte es in der richtigen Lage. Der Einfüllaufsatz wurde auf das mit Zimtsäurelösung beschickte Schüttelgefäß G gesetzt; nach gründlichem Durchspülen mit Wasserstoff, der durch A entwich, öffnete man mit einem durch A eingeführten Haken das Wägeglas, worauf der Katalysator in das Hydriergefäß fiel. Nach Abnahme von E und Verschließen des Schüttelgefäßes bei S_2 konnte die Hydrierung beginnen.

Zur Füllung der Glascapillaren für die Röntgenaufnahmen wurde an S_1 ein Schliff gesetzt, der verjüngte Ansatzrohre mit den angekitteten Glascapillaren trug. Nach Füllung der Capillaren mit den Metallpulvern in einer Wasserstoffatmosphäre wurden sie abgeschmolzen.

V. Ergebnisse

Die Ergebnisse sind zusammenfassend dargestellt in Tab. 1 und Abb. 5. In der 2. und 3. Spalte der Tab. 1 und in der

Tabelle 1

Aktivitäten von Ni–Cu-Katalysatoren ohne Trägerzusatz und mit Kieselgur als Träger (90 Gew.-% Kieselgur) bei der Zimtsäurehydrierung

Katalysator (Atom-%)	Aktivität (ccm H_2/Min. bei 20° C)		
	Ohne Träger pro g Katalysator	Mit Träger pro g Katalysator	Mit Träger pro g Metallinhalt des Katalysators
100 Ni	2,4	2,75	27,5
95 Ni		2,2	22
90 Ni		1,6	16
85 Ni	2,1		
80 Ni		1,3	13
70 Ni	2,0	0,9	9
60 Ni	3,0	0,1	1
50 Ni	2,7	0,2	2
40 Ni	2,1	0,03	0,3
30 Ni	1,0	0,00	0,0
25 Ni	0,3	0,00	0,0
24 Ni	0,08	0,00	0,0
20 Ni	0,06	0,00	0,0
10 Ni	0,00	0,00	0,0
100 Cu	0,00	0,00	0,0

Abb. 5 sind die tatsächlichen Aktivitäten, bezogen auf je 1 g des betreffenden Katalysators, angegeben, während die Werte der letzten Spalte auf den Metallinhalt der Trägerkatalysatoren umgerechnet sind.

Als gut aktiv sind unter unseren Versuchsbedingungen Katalysatoren mit einer Aktivität von mindestens 1 pro 1 g Katalysator anzusprechen.

Die Ergebnisse zeigen also folgendes:

1. Nickel–Kupfer-Katalysatoren ohne Träger sind aktiv bis etwa herab zu 40 bis 30 Atom-% Nickel. Das

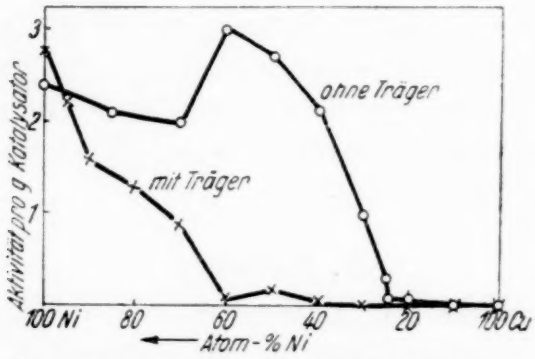


Abb. 5. Die Aktivität von Ni–Cu-Katalysatoren bei der Zimtsäurehydrierung

Maximum der Aktivitätswerte bei rund 60% Ni halten wir für reel[1]), wir haben an Katalysatoren dieser Zusammensetzung vereinzelt Werte bis zu 4,0 gemessen. Die gute Wirksamkeit des Nickels bleibt also beim Zumischen von Kupfer mindestens erhalten und wird zum Teil sogar noch übertroffen bis herab zu Gehalten von 40%, in etwas verminderter Weise ist sie auch noch bei 30% Ni vorhanden, erst dann wird durch Verdünnung mit dem inaktiven Kupfer eine starke Abschwächung erreicht. Bei der eingangs besprochenen Untersuchung der Äthylenhydrierung bei hohen Temperaturen konnte allerdings die Erhaltung der Wirksamkeit bis herab zu 20% Ni be-

[1]) G. M. Schwab u. W. Brennecke (a. a. O.) stellten bei einer Untersuchung der Hydrierung von Zimtsäure-äthylester an Nickel-Kupferkontakten gleichfalls eine deutlich verstärkende Wirkung des Kupfers auf das Nickel fest. Das von ihnen ebenfalls gefundene Maximum lag aber bei etwa 80 Atom-% Ni. Kontakte mit niedrigerem Nickelgehalt als 67 Atom-% wurden von ihnen nicht untersucht.

obachtet werden, jedoch ist wohl mehr als ein annähernd analoges Verhalten nicht zu erwarten angesichts der sehr verschiedenen Versuchsbedingungen und Katalysatorformen. Auch die verschiedenen Temperaturkoeffizienten der Reaktion an Nickel einerseits und den Legierungen andererseits sind sicher von Einfluß.

Die neuen Ergebnisse zeigen also ebenfalls, daß das Nickel mindestens in der Lage ist, seine katalytischen Eigenschaften den Mischungen mit Kupfer über weite Gebiete aufzuprägen, es ist demnach auch in den Legierungen in katalytisch wirksamer Form vorhanden, denn zweifellos ist es bei der fehlenden Hydrierungsaktivität des Kupfers maßgebend für die katalytischen Eigenschaften der Mischkrystalle.

Die Eigenschaften des Nickelatoms bleiben aber sicher nicht völlig unverändert beim Einbau des Kupfers in den Krystall; diesen Schluß zogen wir schon früher angesichts der verschiedenen Ursachen der gleich hohen Wirksamkeit des Nickels und seiner Legierungen mit Kupfer bei der Äthylenhydrierung (vgl. S. 98). Daß auch hier bei der Zimtsäurehydrierung die wirksamen der Nickel–Kupferkontakte nicht einfach als Nickelkontakte anzusprechen sind, die durch Kupfer unbeeinflußt sind, geht wohl aus folgenden Tatsachen hervor: Einmal übersteigt die Wirkung der Mischkontakte um 60% Ni ganz eindeutig die der reinen Nickelkontakte, es muß dies also eine Wirkung des Kupferzusatzes sein, obwohl das Kupfer an sich nicht katalysiert. Eine Beeinflussung des Nickelatoms durch Kupfer ist ferner nur möglich bei unmittelbarer Nachbarschaft, also bei tatsächlich vorhandener Mischkrystallbildung, die wir ja röntgenographisch nachgewiesen haben.

Ohne Mischkrystallbildung erfolgt keine Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften des Nickels, wie es aus folgendem Versuch hervorgeht: Die Hydrierung wurde ausgeführt sowohl an einem trägerfreien Mischkrystallkontakt von 50% Ni als auch an dem auf S. 101 beschriebenen „Gemengekontakt", dessen Röntgenbild in Abb. 2, *c* wiedergegeben ist. Es ergaben sich folgende Aktivitäten:

100% Ni (zum Vergleich)	$A = 2{,}4$
50% Ni, 50% Cu (Gemenge)	$A = 1{,}0$
50% Ni, 50% Cu (Mischkrystall)	$A = 2{,}75$

Der Gemengekatalysator hatte also nur ungefähr die halbe Aktivität wie ein reiner Nickelkatalysator, er stellt demnach wirklich nur einen verdünnten Nickelkatalysator dar, und es liegt hier offenbar keine Einwirkung des Kupfers auf das Nickel vor. Dagegen ist der Mischkrystallkontakt mindestens so aktiv wie ein reiner Nickelkatalysator, was dem Einfluß der Veränderung des Nickels durch das Kupfer zuzuschreiben ist.

Nickel–Kupfer-Mischkatalysatoren zeigen also bei der Zimtsäurehydrierung im großen und ganzen den gleichen Verstärkungseffekt, wie wir ihn schon früher gefunden hatten, nämlich erstens: größenordnungsmäßig gleiche Aktivität des Nickels einerseits und der Legierungen andererseits bis zu beträchtlichen Kupfergehalten; zweitens: offenbar unterschiedliche Ursachen für die Aktivität des Nickels und diejenige der Legierungen. Dies analoge Verhalten läßt vermuten, daß wir es hier wohl mit einer allgemeineren Eigenschaft dieser Legierungen zu tun haben, die im inneren Bau der Mischkrystalle ihre Ursache haben muß.

2. Die Trägerkatalysatoren zeigen dagegen einen wesentlich anderen Verlauf der Aktivitäten. Aus den letzten Spalten der Tab. 1 ist ersichtlich, daß, wie vermutet, Nickel und die nickelreichen Katalysatoren ausgezeichnet zu verstärken sind. Die Nickel-trägerkatalysatoren, die ja nur 10% Metall enthalten, sind genau so aktiv wie diejenigen aus reinem Metall; bezogen auf den Metallinhalt (letzte Spalte der Tabelle) sind sie wesentlich verstärkt. Auch hier bestätigt sich also die schon lange bekannte gute Wirkung des Trägerzusatzes auf Nickel.

Bei zunehmendem Kupfergehalt verringert sich aber die anfangs so gute Trägerwirkung sehr rasch (vgl. Abb. 5), Trägerkatalysatoren mit 60 bis 40 Atom-% Nickel sind schon nahezu inaktiv und in jeder Weise den trägerfreien Katalysatoren unterlegen. Da die Katalysatoren in genau der gleichen Weise hergestellt worden waren und zudem keineswegs in der Reihenfolge der angegebenen Zusammensetzungen, dürfen wir annehmen, daß dieser Effekt nicht auf zufälligen Versuchsbedingungen beruht, sondern im Wesen dieser Katalysatoren begründet ist.

Die in der früheren Arbeit entwickelten und hier eingangs wiedergegebenen Anschauungen über den Mechanismus der Verstärkung an Nickel–Kupfer-Legierungen führten zu der Vermutung, daß Nickel und die an sich gleich wirksamen Nickel–Kupfer-Mischkrystalle dies unterschiedliche Verhalten bei der Zumischung von Trägern zeigen würden. Sowohl die erwartet gute Verstärkung der Wirkung des Nickels durch Träger als auch die ausgesprochen geringe der Mischkatalysatoren von 70 Atom-% Nickel an ist bei der Untersuchung der Zimtsäurehydrierung voll bestätigt worden[1]). Die Unterschiede der Verstärkbarkeit sind sicher in der schon besprochenen verschiedenartigen Ursache der Wirksamkeit des Nickels und der Legierungen begründet, die dies Verhalten ja von vornherein vermuten ließ. Dieser Vermutung liegt die Arbeitshypothese zugrunde, daß Katalysatoren mit relativ seltenen, aber hochwirksamen „aktiven Zentren" anders auf Trägerzusatz reagieren als Katalysatoren, deren Wirksamkeit auf zahlreichen, aber qualitativ wenig ausgezeichneten „aktiven Zentren" beruht. Die ersteren sollten gut, die letzteren wenig zu verstärken sein. Nach den mitgeteilten Ergebnissen erscheint diese Hypothese immerhin brauchbar und regt zu weiteren Versuchen über die Verstärkung durch Träger an.

Über die tieferen Ursachen der katalytischen Eigenschaften von Nickel–Kupfer-Legierungen haben wir noch keine Anhaltspunkte. Jedoch glauben wir wenigstens aussagen zu können, daß die eingangs gegebene, sicher recht schematische und primitive Beschreibung der Wirkungsweise und des Verstärkungsmechanismus von Nickel–Kupfer-Mischkatalysatoren im Rahmen des heute Möglichen erlaubt, das Verhalten von kompakten Legierungen bei der katalytischen Äthylenhydrierung, von pulverförmigen Mischkrystallkontakten bei der Zimtsäurehydrierung und das völlig abweichende und sonst sicher unerklärliche Verhalten der Nickel–Kupfer-Trägerkatalysatoren bei der Zimtsäurehydrierung unter einem einheitlichen Gesichtspunkte qualitativ zu verstehen.

[1]) Warum bei höheren Kupfergehalten der Trägerkatalysatoren sogar eine ausgesprochene Abschwächung eintritt, ist zur Zeit noch nicht verständlich. Daß die angewandte Kieselgurprobe Katalysatorgifte enthielt, ist unwahrscheinlich, da sie stets auf Nickelkatalysatoren verstärkend wirkte.

VI. Zusammenfassung

Bei früheren Untersuchungen an Nickel–Kupfer-Mischkatalysatoren wurden bestimmte Anschauungen über deren Eigenschaften und den Verstärkungsmechanismus entwickelt, es wurden auch Voraussagen über das Verhalten dieser Kontakte bei Zumischung von Trägermaterial gemacht.

Zur Prüfung dieser Fragen wurde die katalytische Hydrierung der Zimtsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung an pulverförmigen Nickel-, Kupfer- und Nickel–Kupferkatalysatoren untersucht. Die Katalysatoren wurden ohne Träger und mit Kieselgurzusatz als Trägermaterial dargestellt, wobei eine Anordnung zur Umfüllung der Katalysatoren unter Luftabschluß benutzt wurde.

In trägerfreien Mischkatalysatoren tritt durch Zusatz des an sich inaktiven Kupfers zum Nickel eine Verstärkung ein, und die Aktivität der Katalysatoren bleibt bis zu recht hohen Kupferzusätzen erhalten, was mit den früheren Befunden in Einklang steht.

Durch Trägerzumischung werden reine Nickelkatalysatoren sehr verstärkt, Nickel–Kupferkatalysatoren sind aber im Vergleich zu den trägerfreien nur wenig verstärkt, zum Teil sogar stark abgeschwächt, was der Voraussage entspricht.

Die Ergebnisse werden im Rahmen der Vorstellungen über den Verstärkungsmechanismus besprochen und als Bestätigung der entwickelten Anschauungen gewertet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir verbindlichst für die Ermöglichung und Unterstützung dieser Untersuchung.

Mitteilung aus dem Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, Vierjahresplan-Institut an der Technischen Hochschule in Berlin.

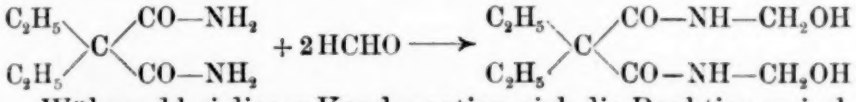
Zur Kondensation von Malonamid mit Formaldehyd

Von **Wilhelm Röhrs** und **Shon Lang**

(Eingegangen am 14. Februar 1941)

Auf dem Gebiete der Kondensation von Malonsäurederivaten mit Formaldehyd ist schon verschiedentlich gearbeitet worden.

Beispielsweise haben Einhorn und Spröngerts[1]) Diäthylmalonamid mit Formaldehyd in alkalischer Lösung kondensiert und so N-Dimethyloldiäthylmalonamid erhalten:



Während bei dieser Kondensation sich die Reaktion zwischen Formaldehyd und der Amidgruppe abspielt, ist es nach Haworth, Bottomley und Perkin[2]) im Malonester die reaktionsfähige Methylengruppe, die mit Formaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin reagiert. Die Verfasser haben folgende Verbindungen hergestellt:

1. $(C_2H_5O_2C)_2CH_2 + O\!\!<\!\!\!\!\diagup\!\!\!\!>\!\!CH_2 + O\!\!<\!\!\!\!\diagup\!\!\!\!>\!\!CH_2 + H_2C(CO_2C_2H_5)_2$

$$\longrightarrow (C_2H_5O_2C)_2C\!<\!\!\!\!\diagup\!\!\!\!>\!\!C(CO_2C_2H_5)_2 + 2H_2O$$

Paramethylenmalonsäureester

2. $(C_2H_5O_2C)_2CH_2 + CH_2O + H_2C(CO_2C_2H_5)_2$

$$\longrightarrow (C_2H_5O_2C)_2CH{-}CH_2{-}CH(CO_2C_2H_5)_2 + H_2O$$

Propan-1,1,3,3-tetracarbonsäure-tetraäthylester

[1]) A. Einhorn u. E. Spröngerts, Liebigs Ann. Chem. **343**, 272 (1905).

[2]) E. Haworth u. W. H. Perkin jr., J. chem. Soc. (London) **73**, 339 (1898); J. F. Bottomley u. W. H. Perkin jr., J. chem. Soc. (London) **77**, 294 (1900).

3. $(C_2H_5O_2C)_2CH_2 + CH_2O + H_2C(CO_2C_2H_5)_2 + CH_2O + H_2C(CO_2C_2H_5)_2$
$\longrightarrow (C_2H_5O_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2 + 2H_2O$
Pentan-1,1,3,3,5,5-hexacarbonsäure-hexaäthylester

Ferner konnten sie den Methylenmalonester

$$CH_2 = C(CO_2C_2H_5)_2$$

isolieren, der sehr stark zur Polymerisation neigt. Hierbei haben die Verfasser die Bildung einer „hornähnlichen Substanz" beobachtet.

Wir haben nun versucht, am Beispiel des Malonamids die Kondensationen der Methylen- und der Aminogruppen zu vereinen.

Daß auch die CH_2-Gruppe des Malonamids befähigt ist mit Carbonylverbindungen zu reagieren, zeigen die Kondensationen des Malonamids mit Furfurol [1]) und mit Salicylaldehyd [2,3]).

Über die Kondensation von Malonamid mit Formaldehyd liegt auch bereits eine Arbeit von H. Schiff [4]) vor, der berichtet, eine hygroskopische, glasartige Masse erhalten zu haben, doch macht er über ihre Eigenschaften keine näheren Angaben. Wir haben deshalb versucht, die Reaktionsprodukte dieser Kondensation näher kennenzulernen.

Zu diesem Zweck wurden Malonamid und Formaldehyd in wäßriger Lösung mit verschiedenen Katalysatoren in wechselnden Mengenverhältnissen erhitzt:

1.	Malonamid	:	Formaldehyd	= 1 : 0,5
2.	„	:	„	= 1 : 1,0
3.	„	:	„	= 1 : 1,5
4.	„	:	„	= 1 : 2,0
5.	„	:	„	= 1 : 3,0
6.	„	:	„	= 1 : 3,5
7.	„	:	„	= 1 : 4,0

Bei den ersten 5 Versuchen wurde ein in Wasser unlösliches Zwischenprodukt beobachtet; bei Anwendung von mehr Formaldehyd aber trat kein solches Zwischenprodukt auf. Die wasserunlösliche Verbindung erwies sich als identisch mit

---

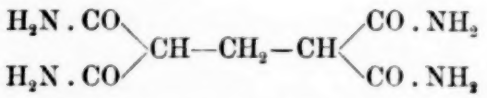
[1]) R. Heuck, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2255 (1895).

[2]) E. Merck, DRP. 172 724; C. **1906**, II. 724.

[3]) M. Conrad u. A. Schulze, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 729 (1909) und Mh. Chem. **28**, 5 (1907).

[4]) H. Schiff, Liebigs Ann. Chem. **316**, 242 (1901).

dem von Gutzeit und Jahn[1]) aus Methylendimalonsäure-tetraäthylester mit Ammoniak dargestellten Methylendimalonsäure-tetramid



Es wurde durch Überführung in Glutarsäure identifiziert.

Dieses intermediär auftretende Tetramid reagiert mit Formaldehyd unter Bildung ähnlicher Produkte, wie sie bei der Kondensation von Malonamid mit Formaldehyd beobachtet werden. Stets wurden harzähnliche durchsichtige Massen erhalten, die jedoch bei der Anwendung von weniger als 3 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Malonamid wasserlöslich und hygroskopisch sind. Bei 3 Mol Formaldehyd oder mehr auf 1 Mol Malonamid waren die Produkte formbar und härtbar. Zum Teil quollen sie noch in Wasser stark auf. Bei der Anwendung von 3 bis 3,5 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Malonamid (Schwefelsäure als Katalysator) konnten jedoch nach Härtung farblose, klar durchsichtige, geruch- und geschmackfreie Produkte erhalten werden, die gegen kaltes Wasser ziemlich beständig waren. Sie erwiesen sich als vollkommen beständig gegen Benzin, Benzol und Äther. Von starken Säuren und Alkalien wurden sie schon in der Kälte angegriffen. Durch kochendes Wasser konnte ein kleiner Teil in Lösung gebracht werden: diese Lösungen zeigten schwache Biuretreaktion und schwache Rotfärbung von fuchsinschwefliger Säure. Sowohl Malonamid als auch Formaldehyd waren hier also in kleinen Mengen noch frei vorhanden. Bei anderen Mischungsverhältnissen überwog die Reaktion auf die im Überschuß vorhandene Komponente naturgemäß sehr stark. Bei Anwendung von 4 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Malonamid zeigte die wäßrige Lösung starke Fuchsinreaktion und überhaupt keine Biuretreaktion. Das gehärtete Produkt war stark getrübt durch auskrystallisierten Paraformaldehyd.

Zur Formung und Härtung wurde die Substanz auf die Korngröße 0,1—0,5 mm zerkleinert und dann unter Druck in einer Stahlform erhitzt. Temperatur und Dauer der Härtung wirkten sich wie folgt aus: Am vorteilhaftesten waren Härtungstemperaturen von 135—145° bei einer

[1]) M. Gutzeit u. C. Jahn, J. prakt. Chem. [2] 66, 3 (1902).

Härtungsdauer von 4—6 Minuten. Überschritt die Temperatur 160°, so trat Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Wurde weniger als 4—6 Minuten gehärtet, so blieb das Produkt wasserlöslich, bei längerer Dauer traten Blasen und Risse auf.

Vor der Härtung muß das als viscose Flüssigkeit anfallende Reaktionsprodukt getrocknet werden. Trocknet man nur soweit, daß der Gewichtsverlust der Substanz bei 160° (es geht hier nicht nur Wasser, sondern auch Formaldehyd fort) noch 10% und mehr beträgt, so läßt sich die Kondensation während der Preßzeit, die wie oben beschrieben beschränkt ist, nicht zu Ende führen, und das Produkt bleibt wasserlöslich. Setzt man aber die Trocknung bis zu einem „Feuchtigkeitsgehalt" von unter 1% fort, so backt das Pulver beim Härten nur lose zusammen. Es ist also wichtig, das Harz bei einem geeigneten Gehalt an „Feuchtigkeit" zu verpressen.

Als Katalysator erwies sich Schwefelsäure als am günstigsten. Salzsäure hatte den Nachteil, die Form bei der hohen Temperatur der Härtung anzugreifen. Ammoniak als Katalysator reagierte mit Formaldehyd, was dem gehärteten Produkt einen Geruch nach Hexamethylentetramin verlieh. Natronlauge machte anscheinend Ammoniak frei.

Versuche

1. Darstellung von Malonamid[1])

300 ccm 20%-iges Ammoniak wurden mit 100 g Malonsäurediäthylester im verschlossenen Erlenmeyer 2 Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Während dessen begannen sich Krystalle von Malonamid abzuscheiden, die nach Abkühlung auf 0° abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen und auf Ton getrocknet wurden. Die Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck im Wasserbad von 70° etwa auf den dritten Teil eingeengt, auf 0° abgekühlt und so ein weiterer Teil Malonamid isoliert. Bei weiterem Einengen der Mutterlauge wurde ein Sirup erhalten, aus dem nach Impfung noch ein kleiner Rest Malonamid auskrystallisierte. Die drei Fraktionen wurden zur Reinigung aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute des gereinigten Produktes 63,5 g, Schmp. 167—169°.

2. Darstellung des Methylendimalonsäure-tetramids

10,2 g (0,1 Mol) pulverisiertes Malonamid wurden in 15 ccm heißem Wasser gelöst, mit 3,9 ccm 38,5 Vol.-% Formaldehyd (0,05 Mol) versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Allmählich fiel ein weißer Niederschlag aus dem dickflüssigen Reaktionsgemisch aus. Die Lösung wurde dann auf

[1]) M. Freund, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 133 (1884).

das doppelte Volumen verdünnt und der Niederschlag nach Abkühlung abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 1 ccm Formaldehydlösung auf dem Wasserbad weiter 1 Stunde erhitzt, wobei sich eine weitere Menge desselben Niederschlages bildete. Er wurde mit dem ersten Anteil vereinigt und aus Wasser umkrystallisiert. Das Produkt, das in schönen farblosen Krystallen herauskam, wurde erst mit Alkohol, dann mit Äther nachgewaschen. Ausbeute: 4,1 g. Nach Trocknung i. V. bei 100° hatte es den Schmp. 247—248° (unter Dunkelfärbung und lebhaftem Aufschäumen von entwickeltem Ammoniak).

Die Substanz erwies sich als identisch mit dem Methylendimalonsäuretetramid, Schmp. = 248—249°:

5,134 mg Subst.: 7,310 mg CO_2, 2,580 mg H_2O. — 3,067 mg Subst.: 0,714 ccm N_2 (752 mm, 29,5°).

$C_7H_{12}O_4N_4$	Ber.	C 38,89	H 5,60	N 25,91
	Gef.	„ 38,83	„ 5,62	„ 25,98

Zur Identifizierung wurde die Substanz mit Kalilauge verseift, nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert, und nach Trocknung der Äther verjagt. Der Rückstand wurde bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung auf 220° erhitzt, mit Tierkohle aus Wasser 2-mal umkrystallisiert und zeigte dann den Schmp. 94—96° der Glutarsäure.

3. Kondensation von Methylendimalonsäure-tetramid mit Formaldehyd

1,08 g (0,05 Mol) Methylendimalonsäure-tetramid wurden mit 1,5 ccm 40 Vol.-% Formaldehyd (0,02 Mol) und 0,025 g Hexamethylentetramin auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 2 Stunden war das Tetraamid aufgelöst. Dann wurde das Wasser i. V. abdestilliert und so eine farblose viscose Flüssigkeit erhalten, die nach 20-stündigem Trocknen bei 120° ein hellgelbes durchsichtiges Harz ergab. Es war hygroskopisch und erwies sich auch nach Wärmebehandlung (Härtung) als wasserlöslich.

4. Darstellung von Kunstharz aus Malonamid und Formaldehyd

a) 1 Mol Malonamid : 1 Mol Formaldehyd

10,2 g (0,1 Mol) pulverisiertes Malonamid wurden mit 7,8 ccm 38,5 Vol.-% Formaldehyd (0,1 Mol) und 15 ccm Wasser 4 Stunden auf dem Wasserbad unter gelegentlichem Umrühren erhitzt. Das gebildete Tetramid wurde nach Verdünnung des dickflüssigen Reaktionsgemisches

abfiltriert. Erhalten: 1,45 g Tetramid. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingedampft. Es entstand eine hellgelbe viscose Flüssigkeit, die im Trockenschrank 10 Stunden bei 102° getrocknet wurde. Die entstandene Masse war wasserlöslich und hygroskopisch. Sie wurde zerkleinert und in einer Stahlform bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 150° unter Druck gepreßt. Es bildete sich jedoch kein durchsichtiges Harz, sondern das Pulver backte nur lose zusammen. Die Masse zeigte starke Biuret- und keine Fuchsinreaktion.

b) 1 Mol Malonamid : 1,5 Mol Formaldehyd

10,2 g (0,1 Mol) Malonamid wurden mit 11,7 ccm 38,5 Vol.-% Formaldehyd (0,15 Mol) unter Zugabe von 15 ccm Wasser nach der unter a) gegebenen Vorschrift kondensiert. Erhalten: 1,15 g Tetramid. Das erhaltene Kondensationsprodukt zeigte ähnliche Eigenschaften wie unter a) beschrieben. Es war hellgelb, wasserlöslich, hygroskopisch und gab eine scharfe Biuretreaktion. Auch hier war keine als Kunstharz brauchbare Masse entstanden.

c) 1 Mol Malonamid : 2 Mol Formaldehyd

Nach obiger Vorschrift wurden 10,2 g (0,1 Mol) Malonamid mit 15,6 ccm 38,5 Vol.-% Formaldehyd (0,2 Mol) kondensiert. Erhalten: 0,96 g Tetramid. Die nach Trocknung bei 102° erhaltene Masse war farblos, wasserlöslich, hygroskopisch und zeigte die Biuretreaktion. Auch hier konnte kein beim Heißpressen bindendes Harz erhalten werden.

d) 1 Mol Malonamid : 3 Mol Formaldehyd

Unter den bei a) beschriebenen Bedingungen wurden 20,4 g Malonamid (0,2 Mol) mit 47 ccm 38,5 Vol.-% Formaldehyd (0,6 Mol) kondensiert. An Tetramid wurde 0,72 g erhalten. Die nach Trocknung bei 102° erhaltene Masse (32,4 g) war farblos. Sie war nicht mehr wasserlöslich, sondern quoll beim Behandeln mit kaltem Wasser nur auf. Eine Probe wurde einige Minuten mit Wasser gekocht, wobei ein Teil in Lösung ging. Die Lösung zeigte schwache Biuretreaktion und färbte fuchsinschweflige Säure schwach rot. Eine fein pulverisierte Probe wurde einer Feuchtigkeitsbestimmung unterzogen. Ausgehend von 100° wurde die Temperatur alle Stunden um 5° gesteigert und die Gewichtsabnahme festgestellt. Nachdem die Temperatur so auf 160° gestiegen war, betrug die Gewichtsabnahme weniger als 0,1% in 30 Minuten. Gesamtdauer der Bestimmung: etwa 15 Stunden. Gesamtgewichtsabnahme: 7,4%. Beim Härten unter Druck 3 Minuten bei 130° entstand eine transparente, leicht zerbrechliche Platte mit bereits harzähnlichen Eigenschaften.

e) 1 Mol Malonamid : 3 Mol Formaldehyd mit Schwefelsäure als Katalysator

Kondensation der unter d) beschriebenen Mengen Malonamid und Formaldehyd mit 4 ccm n-Schwefelsäure (0,002 Mol).

Hierbei entstand kein Tetramid. Die erhaltene Masse (33,6 g) war farblos, quoll in Wasser etwas weniger stark auf und gab schwache Biuretreaktion und schwache Fuchsinreaktion. Die Gewichtsabnahme bei der Feuchtigkeitsbestimmung betrug 7,0%. Die Masse wurde auf eine Korngröße von 0,1—0,5 mm zerkleinert und bei verschiedenen Temperaturen zwischen 125 und 145° 5 Minuten gepreßt. Es entstanden größtenteils harte durchsichtige Platten, bei denen sich aber an einigen wenigen Stellen krystallartige Risse ausgebildet hatten. Gegen kaltes Wasser waren die Preßlinge ziemlich beständig; besonders die bei höherer Temperatur gehärteten Stücke quollen nur wenig auf. In warmem Wasser dagegen quollen alle stark auf. Schon bei Zimmertemperatur wurden sie von Mineralsäuren unter Entwicklung von Formaldehyd, von Alkali unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

f) 1 Mol Malonamid : 3 Mol Formaldehyd mit Oxalsäure als Katalysator

Kondensation wie unter d), aber mit 0,18 g (0,002 Mol) Oxalsäure als Katalysator, ergab schlechte Resultate. Die Platten waren zerbrechlich, stark rissig und ziemlich unbeständig gegen Wasser.

g) 1 Mol Malonamid : 3,5 Mol Formaldehyd ohne Katalysator

20,4 g Malonamid (0,2 Mol) wurden mit 54,6 ccm 38,5 Vol.-% Formaldehyd (0,7 Mol) in üblicher Weise kondensiert. Es wurde kein Tetramid erhalten. Nach der Trocknung bei 102° wurden 37,3 g einer farblosen Masse erhalten, die starke Fuchsinreaktion und sehr schwache Biuretreaktion gab. Sie enthielt noch 10,4% Feuchtigkeit und war größtenteils wasserlöslich. Beim Heißpressen entstand eine durchsichtige, aber stark aufquellende Platte. Das Produkt wurde auf 7% Feuchtigkeitsgehalt getrocknet und ergab dann nach Härtung eine nur mäßig aufquellende Platte. Nach Vortrocknung des Pulvers auf 3,5% „Feuchtigkeit" wurde das Ergebnis noch etwas verbessert.

h) 1 Mol Malonamid : 3,5 Mol Formaldehyd mit Schwefelsäure als Katalysator

Kondensation der unter g) beschriebenen Mengenverhältnisse von Malonamid und Formaldehyd in Gegenwart von 4 ccm n-Schwefelsäure. Es wurde kein Tetramid erhalten. Nach der Trocknung bei 120° wurden 37,0 g farbloser Masse erhalten. Sie zeigte starke Fuchsinreaktion und sehr schwache Biuretreaktion. Sie enthielt 6,7% Feuchtigkeit und quoll in kaltem Wasser etwas auf. Beim Härten (Temperatur 140°, Dauer 5 Minuten) entstand eine klar durchsichtige Platte, die in kaltem Wasser ziemlich beständig war. Sie wurde mit kochendem Wasser eine halbe

Stunde behandelt, wobei sie etwa auf das vierfache Volumen aufquoll, aber kaum in Lösung ging. Von Mineralsäure und Alkali wurde sie wie bei e) schon in der Kälte zersetzt. Gegen Benzin, Benzol und Äther erwies sie sich als vollkommen beständig.

i) 1 Mol Malonamid : 4 Mol Formaldehyd ohne Katalysator

20,4 g Malonamid (0,2 Mol) wurden wie üblich mit 62,4 ccm 38,5 Vol.-% Formaldehyd (0,8 Mol) kondensiert. Es wurde kein Tetramid erhalten. Nach der Trocknung bei 102° entstanden 37,8 g einer farblosen Masse. Sie zeigte starke Fuchsinreaktion und sehr schwache Biuretreaktion. Sie enthielt 8,2 % Feuchtigkeit und quoll in kaltem Wasser auf. Bei der Härtung entstanden ziemlich undurchsichtige, stark rissige Platten, die in kaltem Wasser aufquollen.

k) 1 Mol Malonamid : 4 Mol Formaldehyd mit Schwefelsäure als Katalysator

Malonamid und Formaldehyd wurde in den unter i) angegebenen Mengen mit 4 ccm n-Schwefelsäure in üblicher Weise kondensiert. Es wurde kein Tetramid erhalten. Nach der Trocknung bei 102° entstanden 37,5 g einer farblosen Masse, die keine Biuretreaktion und starke Fuchsinreaktion zeigte. Sie enthielt 6,9 % „Feuchtigkeit" und quoll in kaltem Wasser auf. Bei der Härtung wurden größtenteils durchsichtige, aber an einigen Stellen rissige Platten erhalten, die in kaltem Wasser etwas aufquollen.

Zusammenfassung

Es wurde die Möglichkeit festgestellt, aus Malonamid und Formaldehyd ein Kunstharz zu erhalten, das hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften befriedigt. Das Produkt ist hart, geruch- und geschmackfrei, durchsichtig und farblos. In seinen chemischen Eigenschaften, d. h. bezüglich seiner Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen, ist es jedoch unbefriedigend. Als Zwischenprodukt der Kondensation konnte das Methylendimalonsäure-tetramid festgestellt werden.

Aus der Thermochem. Forschungsstelle, Mediz. Univ.-Klinik, Freiburg/Br.

Die Bildungswärmen einiger mineralischer Carbonate

Von **W. A. Roth**

(Eingegangen am 22. Februar 1941)

Vor kurzem wurden die Bildungswärmen einiger Carbonate [$MeO + (CO_2) = MeCO_3$] nach verschiedenen Methoden neu bestimmt[1]), ferner wurden die Methoden diskutiert und es wurde versucht, „wahrscheinlichste Werte" anzugeben. In der Reihe fehlten Magnesit, Witherit ($BaCO_3$) und Cerussit ($PbCO_3$). Diese Lücke kann jetzt geschlossen werden. Der natürliche Magnesit von Leoben (Steiermark) löste sich in der Kälte selbst in konz. Säure nicht und gab beim Abbrennen mit Paraffinöl in der calorimetrischen Bombe nach der „Pythia-Methode" kein eindeutiges Resultat. Nunmehr wurde reinerer Magnesit (Mercks Präparat pro analysi) nach einer neuen Bombenmethode mit mehr Erfolg untersucht. Ferner stand durch freundliches Entgegenkommen von Prof. Schneiderhöhn-Freiburg reiner Witherit und reiner Cerussit zur Verfügung, die nach der Lösemethode untersucht werden konnten (Lösen von Carbonat und von Oxyd in der gleichen Säure, die nur beim Lösen des Carbonates mit Kohlensäure gesättigt sein muß). Da die bisher verwandte Salzsäure zum Lösen des Bleicarbonates nicht anwendbar ist, wurde mit Salpetersäure gearbeitet, was mehrere Vorteile mit sich brachte. Um Zeit und namentlich Säure zu sparen, wurde die gleiche Säure oftmals hintereinander benutzt. Dadurch steigt der Wasserwert des Calorimeters etwas an, ferner ändert sich die Lösungswärme etwas mit der Menge der „Lösungsgenossen". Beide Korrekturen sind bei der Salpetersäure kleiner als bei Salzsäure, zum Teil, weil die Verdünnungswärme von Salpeter-

[1]) W. A. Roth, Hildeg. Berendt u. Gerh. Wirths, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 185 (1941).

säure ganz erheblich kleiner ist als die von Salzsäure. Für eine verd. Salpetersäure (8,72%-ig) fiel der Einfluß der bereits gelösten Millimole Oxyd oder Carbonat in die Versuchsfehler, für eine etwa doppelt so konz. Säure (17,49%-ig) mußte eine kleine Korrektur angebracht werden. Ferner nimmt die entwickelte Kohlensäure viel weniger Säuredampf mit sich, wenn man in Salpetersäure statt in Salzsäure löst; die Korrektur dafür wird also kleiner und sicherer.

Dichten und Analysen. Sowohl Witherit wie Cerussit lösten sich ohne jeden Rückstand. Die Dichte des Cerussits wurde zu 6,463 gefunden; der Wert liegt etwas tiefer als der letzte, von Anderson bestimmte[1]) (6,553).

Ein lauwarm gefälltes Bleicarbonat, das etwas basisches Salz enthielt, hatte die merklich kleinere Dichte 5,95. Die Wägung des Sulfats ergab einen Gehalt an PbO von 86,3 statt 82,2%. Cerussit und langsam in der Kälte gefälltes Bleicarbonat gaben bei der elektrolytischen Abscheidung von wasserhaltigem Superoxyd und Wägung als PbO 100,5 bzw. 100,1% $PbCO_3$.

Der Witherit hatte die Dichte 4,257, was nach den Literaturangaben ein guter Mittelwert ist. Das Mineral enthielt 99,4% $BaCO_3$ (Bestimmung als Sulfat). Der Magnesit wurde nach Mercks Angabe als rein angenommen.

Löseversuche

Beim Bleicarbonat und dem gelben Bleioxyd traten keinerlei Schwierigkeiten auf. Die Lösungswärmen von Bleioxyd wurden für die Verdünnung der Säure durch das beim Lösen entstehende Wasser korrigiert, die Lösungswärmen des Carbonats außerdem noch für die Verdampfungswärme des mit der Kohlensäure entweichenden Wasserdampfes (+241 cal pro Millimol Carbonat). Die Verdünnungswärme wurde so bestimmt, daß in die 450 g 8,72%-iger Säure im Gold-Silbercalorimeter 5-mal je 0,2 g Wasser einpipettiert wurden: pro g Wasser wurden nur 1,17 cal entwickelt, in guter Übereinstimmung mit früheren, wesentlich genaueren Messungen[2]). Die Versuchstemperatur war etwa 20° C.

[1]) C. T. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 340 (1934).

[2]) G. Becker u. W. A. Roth, Z. physik. Chem. Abt. A **174**, 104 (1935).

Daß in der 8,72%-igen Säure die schon gelösten Millimole Oxyd oder Carbonat die Lösungswärme nicht beeinflussen, zeigen die folgenden Werte für PbO, von dem in jedem Versuch 0,4—0,7 g gelöst wurden.

Schon gelöste Millimole	Molare Lösungswärme von PbO
0	+ 19.69 kcal
3,4	+ 19,17 „
6,5	+ 19,43 „
37,4	+ 19,60 „
39,6	+ 19,50 „
75,7	+ 19,62 „

Mittel: 19,50 ± 0,08 kcal

Der unvermeidliche Ablesefehler von 0,0005° macht pro Mol PbO ±0,12 kcal aus. Die Unsicherheit des Resultates von knapp ½% ist also durchaus tragbar.

Für Cerussit und kalt gefälltes Bleicarbonat wurde in 5 Versuchen mit einer etwas größeren prozentualen Unsicherheit eine Lösungswärme von 0,59 ± 0,07 kcal gefunden. Die Temperaturerhöhung betrug nur wenige Tausendtel Grad, beim PbO etwa 0,1°. Daß die Lösungswärme von $PbCO_3$ schwach positiv ist, steht mit einer älteren Literaturangabe im Widerspruch:

Marshall und Bruzs[1]) fanden für die Lösungswärme von $PbCO_3$ in 10%-iger Salpetersäure bei 20° −1,99 kcal, für PbO in guter Übereinstimmung mit unseren Werten +19,41 kcal. Die Differenz von 2,7 kcal pro Mol Carbonat ist etwa die Hälfte der Lösungswärme von (CO_2); d.h. wenn die ältere Zahl richtig ist, müßte sich die Hälfte der in unseren Versuchen entstandenen Kohlensäure in der Salpetersäure gelöst haben — das ist, da sehr lange Kohlensäure eingeleitet worden war und sich das Salz in wenigen Minuten löste, ausgeschlossen. Der Unterschied in der Konzentration der Salpetersäure macht sehr wenig aus, denn wir fanden in einer 17,49%-igen Salpetersäure die molare Lösungswärme von PbO zu + 19,76 (± 0,05) + 0,032 . m kcal, wo m die bereits gelösten Millimole bedeutet.

Um unsere Werte zu kontrollieren, lösten wir auch reinstes Bleinitrat in beiden Säuren und berechneten die Bildungswärmen des Salzes aus den Elementen, wobei für die Bildungswärme des PbO 52,06 kcal, für die der Salpetersäure der Wert

[1]) A. L. Marshall u. B. Bruzs, J. physic. Chem. 29, 1184 (1925).

von Becker und Roth[1]), auf die andere Konzentration umgerechnet, eingesetzt wurde. So ergaben sich für die Reaktion $[Pb] + (N_2) + 3\,(O_2) = [Pb(NO_3)_2]$ in der verd. Säure + 106,6, in der konz., wo mehr Versuche mit Nitrat gemacht wurden, + 106,9 kcal, während F. R. Bichowsky und F. D. Rossini in ihrer kritischen Zusammenfassung[2]) + 106,89 kcal als wahrscheinlichsten Wert angeben!

Aus der Lösungswärme des Carbonats und des Oxyds folgt:

$$[PbO]_{\text{gelb}} + (CO_2) = [PbCO_3] + \mathbf{18{,}91} \pm \mathbf{0{,}11}\ \text{kcal}$$

bei konst. Druck und etwa 20° C.

Aus den Fällungsversuchen von Thomsen berechnen sich + 22,2, aus denen von Berthelot + 19,4 kcal, aus Marshall und Bruzs' Löseversuchen folgen 21,1 kcal; letzterer Wert ist in den letzten kritischen Zusammenstellungen als der wahrscheinlichste angenommen. Da die thermische Dissoziation nicht glatt, sondern über die Zwischenstufe $PbO.PbCO_3$ verläuft, fällt diese Berechnungsart fort.

Der Witherit machte keinerlei Schwierigkeiten. Aus drei Löseversuchen mit sicher an (CO_2) gesättigter Säure ergibt sich die Lösungswärme in 8,72%-iger Salpetersäure nach Anbringung aller Korrektionen zu + 4,02 ± 0,05 kcal; 0,0005° Ablesefehler macht ± 0,12 kcal aus!

Es gelang uns nicht, reines BaO zu erhalten. Das „reine" Präparat von Merck enthielt mehrere % Carbonat, daneben etwas Wasser. Die Lösungswärme in Wasser ergab sich, wenn man die durch Titration festgestellte titrierte Base als BaO einsetzte, nur zu + 25 kcal, während de Forcrand[3]) an einem reinen Präparat bei 15° C + 35,64 kcal fand. Die Neutralisationswärme mit einem Überschuß der Salpetersäure, die zum Lösen des Witherits gedient hatte, war in einem Versuch + 25,56 kcal. Mit de Forcrands Wert für die Lösungswärme von BaO in Wasser berechnet sich die molare Lösungswärme von BaO in 9%-iger Salpetersäure zu + 61,2 kcal, so daß für die Reaktion:

$$[BaO] + (CO_2) = [BaCO_3]$$

---

[1]) G. Becker u. W. A. Roth, Z. Elektorchem. angew. physik. Chem. **40**, 843 (1934).

[2]) The thermochemistry of the chemical substances. New York, 1936.

[3]) R. de Forcrand, Ann. chim. phys. [8] **15**, 458 (1902).

+ 57,2 kcal folgen; mit dem „klassischen" Wert für die Neutralisationswärme + 59,8, nach Thomsens Lösungswärme von BaO in Säure etwa + 58,5 kcal. Bichowsky und Rossini leiten aus Fällungsversuchen der klassischen Zeit + 63,4 kcal ab, Kelley und Anderson[1]) thermodynamisch sogar + 64,6 kcal. Aus der Reaktion $Ba(OH)_2$, aq + CO_2, aq berechnen sich ebenfalls 63 kcal. Ein Mittelwert von **+ 61** kcal scheint also, trotz seiner auffallenden Höhe, gut gesichert zu sein. Nur ist die Lösungswärme von BaO an einem reinen Präparat nachzuprüfen. Auf Carbonat (Witherit) war die Lösemethode noch niemals angewandt worden; sie scheint aber die sicherste zu sein. Wie bei $PbCO_3$ scheint die thermische Zersetzung über ein basisches Carbonat zu verlaufen.

Bombenversuche mit Magnesit

Auch der Magnesit von Merck löste sich selbst in konz. Säure bei Raumtemperatur so langsam, daß man mit der calorimetrischen Bombe arbeiten mußte. Im Gegensatz zu $FeCO_3$, $MnCO_3$ und $CoCO_3$, die nach einer Bombenmethode untersucht wurden, liegt bei $MgCO_3$ nicht die Gefahr vor, daß sich ein höheres Oxyd bildet; da das entstehende MgO sehr hoch erhitzt worden war (bis auf etwa 1600° C), ist auch die Gefahr gering, daß es mit den Verbrennungsprodukten der Hilfssubstanz Paraffinöl, nämlich Wasser und Kohlensäure, reagiert. Nur die bei jeder Verbrennung entstehende Salpetersäure könnte mit dem hochgebrannten MgO in Reaktion treten. Um die Korrektur klein zu halten, wurde die Bombe 2-mal mit Sauerstoff ausgespült, dadurch wurde die Menge der entstehenden Salpetersäure auf etwa $^1/_{15}$ Millimol reduziert. Zur Sicherheit wurde das Magnesiumoxyd nach der Wägung mit Wasser extrahiert, das Filtrat, das Nitrat erhalten könnte, gefällt. In der Tat war bei jedem Versuch im Mittel 0,03 Millimol Nitrat entstanden; dafür mußte eine doppelte Korrektur angebracht werden: eine thermische von 66,2 cal pro Millimol aus MgO entstandenem $Mg(NO_3)_2 . 6\,H_2O$ und eine gewichtsmäßige von 216 mg Gewichtsdifferenz pro Millimol. Beide Korrekturen arbeiten gegeneinander und heben sich weitgehend

[1]) K. K. Kelley u. C. T. Anderson, Contributions to the data of theoretical metallurgy. USA. Bureau of Mines, Bull. 384 (1935).

auf, so daß die Wirkung, wie das untenstehende Beispiel zeigt, fast in die Versuchsfehler fällt.

Zur Methodik ist folgendes zu bemerken: mischt man Paraffinöl und Magnesit, so verbrennt das Paraffinöl meist unter Rußabscheidung und Graufärbung des MgO unvollständig. Um dem Übelstande abzuhelfen, wurde die „Pythia-Methode" ausgearbeitet, die sich bei exothermen Reaktionen gut bewährte, bei endothermen den Nachteil hat, daß man die Form und Höhe der Flamme nicht kennt, also wahrscheinlich die Heizkraft des Paraffinöls nicht voll ausnutzt, die Ballastwärme also sehr groß ist. Für stark exotherme Reaktionen, die schnell und vollständig verlaufen, trat an die Stelle der „Pythia-Methode" die Cellophan-Methode, wo die zu oxydierende Substanz in eine kleine Cellophantüte eingeschlagen wird, deren Verbrennungswärme die Hauptreaktion einleitet[1]). Bei Be, Zr, Al, auch noch bei Zn gab die Methode gute Resultate, bei Cd versagte sie nach unveröffentlichen Versuchen bereits. Auf endotherme Prozesse, wie die Austreibung von Kohlensäure aus Carbonaten ist sie selbstverständlich nicht anwendbar, denn die Verbrennungswärme der Cellophantüte beträgt nur 300 - 400 cal. Also wurde eine kombinierte Methode ausgearbeitet, bei der die Verbrennungswärme der Hilfssubstanz besser ausgenutzt wird. Die Methode setzt voraus, daß man die Verbrennungswärmen der beiden Hilfssubstanzen Paraffinöl und Cellophan genau kennt, bei Eichung und Versuch unter genau gleichen Bedingungen und mit größter Exaktheit arbeitet, denn nur etwa 1,7 % des gesamten Wärmeumsatzes kommen auf die zu untersuchende endotherme Reaktion.

An den Platindraht, der die Armaturen der Bombe verbindet, wird außer dem Baumwollfädchen, der in das Paraffinöl taucht und dieses zündet, ein zweites geknüpft, das die Cellophantüte mit Magnesit trägt. Das Paraffinöl brennt einen Moment vor dem Cellophan und das Carbonat fällt durch die wabernde Lohe der Paraffinflamme, wird dabei zu 93—99 % zersetzt und sammelt sich in dem Quarzschälchen, in dem sich das Paraffinöl befand. Das Verbrennungsprodukt wird gewogen; nur in einem einzigen Fall mußte ein wenig MgO von dem Boden der Bombe gesammelt werden.

---

[1]) W. A. Roth, Erika Börger u. H. Siemonsen, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 321 (1938).

Die Verbrennungswärme des Paraffinöls war 10997 ± 5 cal, die des Cellophans 3893 ± 3 cal, die des Baumwollfadens 3800 ± 6 cal, der Wasserwert der Bombe (mit Quarzschälchen und Magnesiumoxyd), mit Benzoesäure, Bernsteinsäure und Naphthalin bestimmt, 3565,2 ± 1,1 cal pro Grad. Wirken sich alle Unsicherheiten in der gleichen Richtung aus, so kann der Wert für die endotherme Reaktion um 4 cal, d. h. 4% falsch sein.

Zahlenbeispiel

Einwaage 0,31370 g Magnesit, Gewichtsverlust (unkorrigiert) 0,15590 g = 94,3% der Theorie; Temperaturerhöhung 1,4970°, cal gefunden 5337,1 cal; berechnet: Verbrennung von Paraffinöl 5074,0, von Cellophan 308,3, von den Baumwollfäden 39,4 cal, Zündungswärme 5,8, Bildung von verdünnter Salpetersäure 1,0 cal; zusammen 5428,5 cal. Davon gehen ab Verdunstungswärme des Wassers, da ohne „sentina" gearbeitet wurde und der Sauerstoff trocken war, 3,2 cal, für eine Spur Ruß 1,2 cal; also berechnete Wärmemenge 5424,1 cal. Zur Austreibung von Kohlensäure verbraucht 5424,1 − 5337,1 = 87,0 cal. 0,023 Millimole Nitrat gebildet; wäre kein Nitrat entstanden, so wäre der Gewichtsverlust 0.16050 mg = 98,0% d. Th. und es wären nicht 87,0, sondern 88,5 cal verbraucht worden. Rechnet man auf ein Mol Kohlensäure um, so ergeben sich ohne die Korrektur für das Nitrat 24,6, mit der Korrektur 24,3 kcal.

Sechs Versuche wurden ausgeführt, bei denen im Mittel 97,5% des Magnesits zersetzt wurden und 1,73% des Gesamtwärmeumsatzes auf die Zersetzung des Magnesits kamen. Unkorrigiert für Nitratbildung:

$$-22{,}4 \quad -24{,}2 \quad -24{,}6 \quad -22{,}2 \quad -25{,}0 \quad -22{,}7 \text{ kcal};$$

$$\text{im Mittel } -23{,}5 \pm 0{,}5 \text{ kcal};$$

mit Korrektur für Nitratbildung:

$$-22{,}1 \quad -24{,}0 \quad -24{,}3 \quad -21{,}8 \quad -24{,}6 \quad -22{,}4 \text{ kcal};$$

$$\text{im Mittel: } \mathbf{-23{,}2 \pm 0{,}5} \text{ kcal}.$$

Also folgt für konstanten Druck und etwa 20° C

$$[MgO] + (CO_2) = [MgCO_3] + \mathbf{22{,}6 \pm 0{,}5} \text{ kcal}.$$

Der Wert ist genau halb so groß wie für die Bildung von Calcit. Vor Jahren habe ich mit Herren D. Müller – Mangold Magnesit und MgO bei + 90° C in konz. Salzsäure gelöst und für die Bildungswärme den etwas höheren Wert von 26,15 kcal gefunden, der auf 20° umgerechnet 26,2 wird. Die Differenz

übersteigt die größtmögliche Fehlergrenze der neuen Versuche (4 %) erheblich. Ich möchte den neuen Wert trotz der Kleinheit des effektiven Wärmeumsatzes für sicherer halten. Erstens ist ein Calorimetrieren bei 90°, namentlich wenn sich dabei Gas entwickelt, manchen Fehlerquellen ausgesetzt, zweitens war das damals in der Säure gelöste MgO sicher nicht so stabil wie das in der Bombe auf 1600° erhitzte, seine Lösungswärme kann also größer gewesen sein wie die des hochgeglühten, das sich außerordentlich schwer löste. — Die damals gefundene Bildungswärme von Dolomit aus Magnesit und Calcit + 1,6 kcal bleibt unverändert und geht gut mit einem aus Dissoziationsdrucken und Lösungswärmen abgeleiteten (+ 1,8 kcal) zusammen [1]).

Bichowsky und Rossini nehmen (a. a. O.) 27,4 kcal als wahrscheinlichsten Wert an, Kelley und Anderson leiten für 25° C sogar 28,27 kcal ab.

Folgende Werte erachte ich für die Reaktion $[MeO] + (CO_2) = [MeCO_3]$ bei 20° C und konstantem Druck als die wahrscheinlichsten:

Cu + 7 bis 10 kcal (Malachit + 13,8 Azurit + 20,9)
Mg + 23; Ca (Calcit) + 42,5; Aragonit nur wenig höher: Sr + 55 (unsich.)
Ba + 61; Zn + 16,9; Cd + 19 (unsicher)
Pb + 18,9; Mn + 15 (nachzuprüfen!); Fe + 16 (nachzuprüfen!); Co + 17 bis 20
Ni etwa + 10.

Ich danke allen Stellen, die mein Weiterarbeiten ermöglicht haben (der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der I.-G. Farbenindustrie A.-G., den Verein. Aluminium-Werken; Prof. Dr. Bohnenkamp und Prof. Dr. Schneiderhöhn). Ich danke meinen Assistentinnen Frl. Wirtz und Berendt für die unermüdliche und sorgfältige Ausführung der nicht immer leichten Versuche.

Zusammenfassung

Die Bildungswärmen von $BaCO_3$, $PbCO_3$ und $MgCO_3$ aus den Metalloxyden und (CO_2) werden nach der Lösemethode und mittels der calorimetrischen Bombe neu bestimmt. Für endotherme Reaktionen in der calorimetrischen Bombe wird ein neues Verfahren ausgearbeitet. Es wird versucht, für die Bildungswärmen der 2-wertigen Carbonate wahrscheinlichste Werte aufzustellen.

[1]) H. L. J. Bäckström, J. chem. Soc. (London) **125**, 430 (1925).

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich [1])

Veilchenriechstoffe

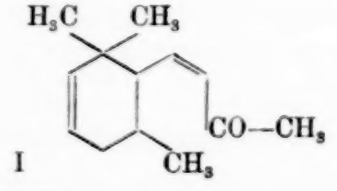
10. Mitteilung [2]):

Über die vermeintliche Ironsynthese von Merling und Welde

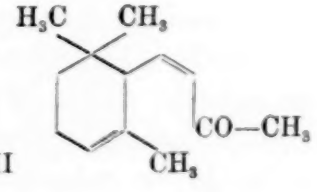
Von **L. Ruzicka** und **W. Brugger**

(Eingegangen am 22. Februar 1941)

Im Laufe der Jahre sind in der Literatur verschiedene Versuche beschrieben oder erwähnt worden, welche die Synthese einer Verbinduug nach der Ironformel (I) von Tiemann und Krüger[3]) zum Gegenstand hatten. Die ersten waren Merling und Welde[4]), die im Rahmen einer umfassenderen Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Veilchengeruch und chemischer Konstitution eine Anzahl von Ketonen vom Jonontypus (vgl. zur Orientierung die Formel des α-Jonons, II) synthetisch herstellten und dabei im theoretischen Teil ihrer umfangreichen Abhandlung die Durchführung einer Ironsynthese zwar nur in großen Zügen, aber doch unter Aufzählung aller Zwischenprodukte, erwähnten.



I



II

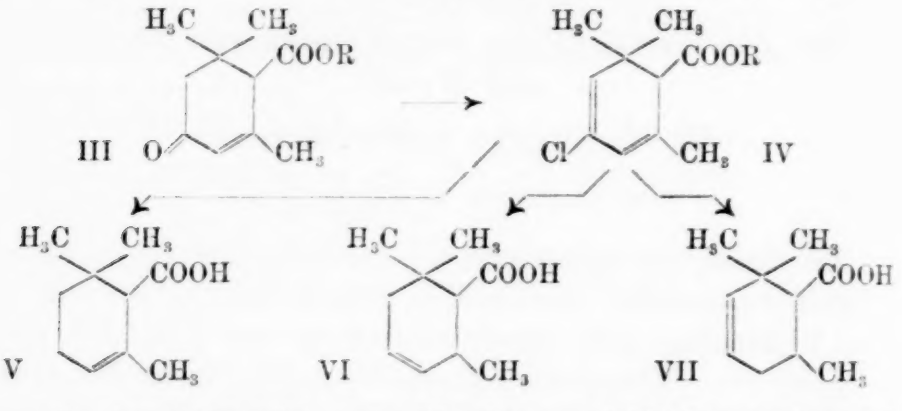
[1]) Die in dieser Mitteilung angeführten Versuche wurden noch vor 1925 ausgeführt, zur Zeit, da Herr Prof. Staudinger Vorstand des obengenannten Laboratoriums war.

[2]) 9. Mitteilung, Helv. chim Acta **23**, 959 (1940).

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2675 (1893).

[4]) Liebigs Ann. Chem. **366**, 119 (1909).

Im experimentellen Teil der Abhandlung von Merling und Welde sind aber nur diejenigen Reaktionen beschrieben, die bis zum Isophoron-carbonsäureester (III) führen, dessen Konstitution sich sicherlich eindeutig aus den angewandten Reaktionen ergibt. Der weitere Weg wurde von Merling und Welde nur kurz angedeutet[1]): durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Isophoroncarbonsäureester entsteht der Ester der 2-fach ungesättigten Chlorsäure IV, die durch Reduktion neben α-Cyclogeraniumsäure (V) und der Δ^3-Isomeren (VI) als Hauptprodukt die Δ^4-Cyclo-geraniumsäure (VII) liefert.



In der Abhandlung von Merling und Welde finden sich nicht einmal Angaben über die physikalischen Daten der Produkte IV und VII, dagegen ist in einer Patentschrift[2]) eine genaue Beschreibung für die Bereitung der Δ^4-Säure (VII) gegeben. Erwähnenswert ist, daß danach der Chlorester IV zuerst mit alkoholischem Kali verseift und dann in der siedenden Lösung mit Natrium reduziert wird. In der Patentschrift ist die Δ^4-Säure als das alleinige fast quantitativ entstehende Reaktionsprodukt beschrieben, das schon nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Essigester vollkommen rein ist und bei 102—102,5° schmilzt. Der Schmelzpunkt des Anilids der Säure liegt bei 157—157,5°. Das Auftreten anderer isomerer Cyclo-geraniumsäuren als Nebenprodukte ist in der Patentschrift im Gegensatz zu den Angaben in der Abhandlung nicht erwähnt.

In ihrer Abhandlung erwähnen Merling und Welde[1]) ferner, daß die Δ^4-Cyclo-geraniumsäure in den Aldehyd über-

[1]) Auf S. 129, a. a. O.
[2]) Merling, DRP. 175 587 (von 1905).

geführt worden ist[1]), der durch Kondensation mit Aceton in einen Riechstoff umgewandelt werden konnte, welcher „identisch mit dem natürlichen Iron und diesem, was Reinheit des Geruchs betrifft, noch überlegen" sei.

Das Iron ist aber eine optisch aktive Verbindung und so war es nicht klar ersichtlich, auf welche Weise Merling und Welde einen zuverlässigen Vergleich anstellen konnten. Obwohl es nicht allgemein üblich ist, solche kurzen Angaben als wirklich durchgeführte Synthese anzuerkennen, wenn nicht wenigstens durch Anführung von physikalischen Daten des erhaltenen Produktes ein Minimum von Beweiskraft vorliegt, ist doch die „Ironsynthese" von Merling und Welde in die Literatur übergegangen[2]).

Ruzicka, Seidel u. Schinz[3]) teilten schon vor einiger Zeit mit, daß dem Iron die Bruttoformel $C_{14}H_{22}O$ (und nicht $C_{13}H_{20}O$, wie Tiemann und Krüger meinten) zukommt. Die Ironformel von Tiemann und Krüger war übrigens nicht durch direkte Abbauresultate des Ketons selbst gestützt, sondern beruhte auf den Ergebnissen des Abbaus des durch Kochen von Iron mit Jodwasserstoffsäure erhältlichen Irens[3]) (VIII), welches durch Ringverengung aus dem Iron, dem sehr wahrscheinlich Formel IX zukommt[4]), entstanden sein muß. Der Mehrgehalt eines Kohlenstoffatoms im Iren wurde von Tiemann und Krüger übersehen, da es als Methylgruppe vorliegt, die schon vor Erreichung der ersten gut charakterisierten und zuverlässig aufgeklärten Abbaustufe, der Joniregentricarbonsäure (X), aboxydiert wird.

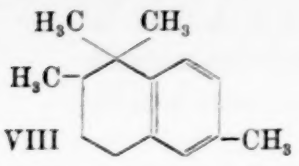
---

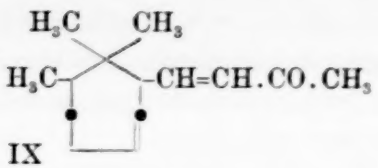
[1]) Für diesen Zweck arbeitete Merling, Ber. dtsch. chem Ges. 41, 2064 (1908), ein besonderes Verfahren aus. Der Aldehyd ist nirgends genauer beschrieben. Nur in einer älteren Patentschritt (DRP. 164 505 von 1903) ist die Bereitung eines solchen Aldehyds nach der Methode von Piria erwähnt und einige physikalische Daten angegeben; ferner ist die Kondensation des Aldehyds mit Aceton genau beschrieben, aber das erhaltene Produkt lieferte nur amorphe Ketoderivate. Es ist natürlich möglich, daß nach der Methode von Piria Umlagerungen eingetreten sind.

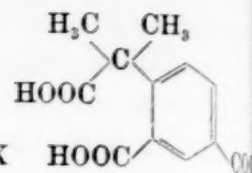
[2]) Vgl. z. B. E. Gildemeister, Die ätherischen Öle, I. Bd., 593 (III. Aufl. 1928) und Les Parfums de France 1928, 139.

[3]) Helv. chim. Acta 16, 1143 (1933).

[4]) Ruzicka, Seidel u. Schinz, Helv. chim. Acta 16, 1143 (1933); 23, 935 (1940).


VIII


IX


X

Die Synthese von Merling und Welde konnte daher sicherlich nicht einmal zum optisch inaktiven Iron geführt haben. Aus verschiedenen Gründen hatten wir aber dennoch beschlossen, den Synthesengang von Merling und Welde nachzuarbeiten, unter Befolgung der Vorschriften in der Abhandlung und der Patentschrift. Wir können die Angaben bis zur Isolierung einer Cyclo-geraniumsäure vom Schmp. 102—103° bestätigen, der nach ungefähr 3-maligem Umkrystallisieren aus Essigester oder wäßrigem Methanol erreicht wird. Das halogenfreie Rohprodukt war im Gegensatz zum Wortlaut der Patentschrift, wohl aber in Übereinstimmung mit der kurzen Bemerkung in der Abhandlung, keineswegs einheitlich. Aus den Mutterlaugen lassen sich rein aussehende Krystalle von Schmelzpunkten bis unterhalb 90° gewinnen, in denen vielleicht die von Merling und Welde erwähnte β-Cyclo-geraniumsäure enthalten sein könnte.

Da für die α-Cyclo-geraniumsäure Schmelzpunkte zwischen ungefähr 102° und 105° angegeben worden sind, so hielten wir einen sorgfältigen Vergleich derselben mit der Säure von Merling und Welde für angezeigt. Die α-Cyclo-geraniumsäure wurde durch Cyclisierung von Geraniumsäure mit Ameisensäure bereitet[1]) und ein bei 103—104° schmelzendes Präparat für den Vergleich verwendet. Der Mischschmelzpunkt lag bei 103°. Von beiden Produkten wurden dann noch über die Säurechloride die Anilide und die o-Toluidide hergestellt. Zur Reinigung krystallisierte man einigemal aus Benzol und viel Petroläther oder aber aus Cyclohexan und wenig Petroläther bzw. aus wäßrigem Methanol um. Beide Anilide schmolzen scharf bei 157—158° und die o-Toluidide[1]) bei 149—150°; die beiden Paare gaben beim Mischen keine Schmelzpunktserniedrigungen. Da die Schmelzpunkte der von uns nach den Vorschriften von Merling und Welde bereiteten Säure und ihres Anilids mit den Angaben Merlings in der Patentschrift

[1]) Ruzicka u. Schinz, Helv. chim Acta 23, 967 (1940).

genau übereinstimmen, so folgt eindeutig die Identität der vermeintlichen Δ^4-Säure mit der α-Cyclo-geraniumsäure. In der Patentschrift macht Merling zwar auf einen Unterschied im Verhalten des Dibromids seiner Cyclo-geraniumsäure und des Dibromids der α-Säure aufmerksam: das letztere ist nach Tiemann und Semmler[1]) bei Zimmertemperatur beständig, während sich das Dibromid der Säure von Merling und Welde bei diesen Bedingungen unter Bromwasserstoffabspaltung zu zersetzen beginnt. Wir haben daher die beiden Dibromide hergestellt und unter genau gleichen Bedingungen (z. B. im Vakuumexiccator über Phosphorpentoxyd oder an der Luft) beobachtet: beide Präparate zersetzen sich allmählich unter Bromwasserstoffentwicklung.

Es wurden dann schließlich beide Säuren der Ozonspaltung unterzogen. Man löste 5 g Säure in 50 g Eisessig und und sättigte mit 5%-igem Ozon. Die Ozonidlösung wurde mit einer Lösung von 2 g Chromtrioxyd in wäßrigem Eisessig versetzt. Nach 1 Stunde war die Chromsäure verbraucht. Der Eisessig wurde mit Wasserdampf abdestilliert. Die wäßrige Lösung wurde mit Äther erschöpfend extrahiert, und aus dem Extrakt das Semicarbazon bereitet. In beiden Versuchen erhielt man ungefähr die gleiche Menge des nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 197—198° schmelzenden Semicarbazons der Iso-geronsäure[2]); beide Präparate, gemischt, ergaben keine Schmelzpunktsdepression.

Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß Merling und Welde α-Cyclo-geraniumsäure in den Händen hatten; das vermeintliche synthetische Iron bestand daher aus α-Jonon.

Es sei in diesem Zusammenhange noch auf eine Arbeit von Verley[3]) hingewiesen, der ausgehend von Rhodinal-chlorhydrin synthetisches Iron nach der Tiemannschen Formel erhalten haben will. Die experimentellen Angaben Verleys lassen sich nicht reproduzieren und enthalten so viel Unwahrscheinliches, daß man die Richtigkeit seiner Angaben sehr bezweifeln muß.

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2752 (1893).
[2]) Tiemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 883 (1898).
[3]) Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 1205 (1935).

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Eine Gleichung zur Berechnung der Viscositätszahl für sehr kleine Konzentrationen

[Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen, IX[1])]

Von **G. V. Schulz** und **F. Blaschke**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. Februar 1941)

Die Viscosltätszahl (η_{sp}/c) eines Stoffes mit fadenförmigen Molekülen ist im allgemeinen nur bei verschwindender Konzentration eine eindeutige Stoffkonstante, die man zur Molekulargewichtsbestimmung verwenden kann. Es wird eine Gleichung aufgestellt, mit deren Hilfe man den Grenzwert der Viscositätszahl für verschwindende Konzentration aus Messungen bei höheren Konzentrationen ausrechnen kann.

Beim Auflösen makromolekularer Stoffe, deren Moleküle langgestreckten Bau haben, tritt, wie Staudinger[2]) nachwies, eine auch schon bei geringen Konzentrationen beträchtliche Erhöhung der Viscosität der Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel ein. In vielen Fällen ist die Erhöhung der Viscosität mit guter Näherung der Konzentration der Lösung proportional (Sollösungen). Die relative Viscositätserhöhung bezeichnet man als spezifische Viscosität. Sie ist durch die Gleichung

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_l - \eta_0}{\eta_0} \tag{1}$$

[1]) Molekulargewichtsbestimmungen VIII: Z. physik. Chem. Abt. B 47, 155 (1940); gleichzeitig 265. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen; 264. Mitteilung erscheint demnächst in der Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem.

[2]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932; Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1940.

definiert, in der η_l die Viscosität der Lösung, η_0 die des Lösungsmittels ist. Ist die Viscositätserhöhung der Konzentration proportional, so gilt demnach

$$\eta_{sp} = k\,c. \tag{2}$$

Die Konzentration c wird in g/Liter gerechnet.

Die Konstante k hängt nun, wie Staudinger[1]) zeigte, vom Molekulargewicht bzw. vom Polymerisationsgrad ab, und zwar ist sie in vielen Fällen dem Molekulargewicht proportinal. Es gilt dann die bekannte Staudingersche Gleichung

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m P, \tag{3}$$

worin P der Polymerisationsgrad ist. In anderen Fällen[2]) gilt nicht die einfache Gleichung (3), jedoch findet man auch dann meistens eine eindeutige Beziehung zwischen der Viscositätszahl η_{sp}/c und dem Molekulargewicht, so daß viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen ohne weiteres möglich sind.

Vielfach gilt nun Gleichung (2) auch in sehr geringen Konzentrationen nicht oder nur annähernd. Dann ist der Ausdruck η_{sp}/c keine eindeutige Stoffkonstante, da er noch von der Konzentration abhängt. Man kann sich beim Auftreten derartiger Abweichungen vielfach dadurch helfen, daß man die Viscositätsmessung bei einer so kleinen Konzentration vornimmt, daß die Abweichung von zu vernachlässigender Größe ist. Sicherer ist es jedoch, als Viscositätszahl den Grenzwert $\lim_{c \to 0} \eta_{sp}/c$ zu verwenden, da dieser naturgemäß von der Konzentration unabhängig ist. Um diesen Grenzwert zu finden, muß man Messungen bei mehreren Konzentrationen ausführen und dann die für die verschiedenen Konzentrationen ermittelten η_{sp}/c-Werte nach der Konzentration 0 zurück-extrapolieren, was bisher immer auf graphischem Wege geschehen ist[3]). Diese Methode weist jedoch folgende Mängel auf. Erstens sind zur Bestimmung an einem Stoffe mehrere Messungen nötig, zwei-

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 130.

[2]) H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940); R. Houwink, ebenda **157**, 15 (1940); G. V. Schulz u. A. Dinglinger, nachfolgende Arbeit.

[3]) Vgl. z. B. R. Signer u. H. Gross, Z. physik. Chem Abt. A **165**, 161 (1933); H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935).

tens geht bei einer Extrapolation, auch wenn diese als solche einwandfrei ist, der Meßfehler verstärkt in das Endresultat ein.

Diese Unvollkommenheiten wären zu vermeiden, wenn für die Konzentrationsabhängigkeit von η_{sp}/c eine Gleichung zur Verfügung stünde, mit deren Hilfe man aus den gemessenen Werten den Grenzwert ausrechnen könnte. Das böte den weiteren Vorteil, daß man bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen messen könnte, bei denen der Meßfehler von η_{sp}/c stark zurückgeht. Wir unternahmen in dieser Richtung Versuche an einer Reihe fraktionierter und unfraktionierter Polymethacrylsäure-methylester, die wir im Laufe einer Untersuchung über die Kinetik der Polymerisationsreaktionen erhalten haben, und deren Viscositätszahlen in einem großen Bereich (0,02 bis 0,47) variieren.

Von jedem Präparat wurde eine Reihe von Lösungen verschiedener Konzentration in Chloroform viscosimetrisch durchgemessen. Die Konzentrationen waren so gewählt, daß die spezifische Viscosität im Bereich von etwa 0,05 bis 0,6 lag. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Man sieht, wie die Viscositätszahl mit wachsender Konzentration ansteigt (3. Spalte). Die Versuchsresultate sind in der Abb. aufgetragen, und zwar η_{sp}/c gegen die spezifische Viscosität (entgegen der sonst üblichen Auftragung: η_{sp}/c gegen c).

Es zeigt sich, daß die η_{sp}/c-Werte eine lineare Abhängigkeit von η_{sp} haben. Die Neigung der Geraden ergibt sich als sehr genau proportional ihrem Ordinatenabschnitt, also dem jeweiligen Limeswert von η_{sp}/c. Dies wird durch die Gleichung

$$\frac{d\,(\eta_{sp}/c)}{d\,\eta_{sp}} = K_\eta \lim_{c \to 0}\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) \tag{4}$$

zum Ausdruck gebracht, in der K_η eine Konstante ist. Aus (4) ergibt sich durch Integration unter Berücksichtigung des Anfangswertes

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \to 0}\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)[1 + K_\eta \cdot \eta_{sp}]. \tag{5 a}$$

Diese Gleichung läßt sich am einfachsten prüfen, indem man aus einer Meßreihe den Limeswert nach der aus (5 a) unmittelbar folgenden Gleichung

$$\lim_{c \to 0}\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_\eta\, \eta_{sp}} \tag{5 b}$$

Viscositätsdaten von Polymethacrylsäure-methylester verschiedenen Molekulargewichtes

$c_{(g/Liter)}$	η_{sp}	$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$	$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$ korr. nach Gl. (5b)
	I. unfraktioniert		
1,96	0,049	2,50	2,46
4,06	0,102	2,51	2,44
8,02	0,209	2,61	2,46
15,59	0,435	2,79	2,47
	II. unfraktioniert		
0,647	0,053	8,19	8,06
1,33	0,113	8,50	8,22
2,73	0,234	8,57	8,01
5,20	0,480	9,23	8,07
	III. unfraktioniert		
0,1865	0,049	26,3	25,9
0,3385	0,090	26,6	25,9
0,7073	0,194	27,4	25,9
1,480	0,425	28,7	25,8
	IV. unfraktioniert		
1,556	0,057	36,6	36,0
4,03	0,150	37,2	35,6
5,40	0,205	38,0	35,8
7,345	0,284	38,7	35,65
12,80	0,54	42,2	36,0
	V. unfraktioniert		
0,0883	0,043	48,35	47,7
0,1800	0,089	49,15	47,85
0,3523	0,178	50,45	47,9
0,6929	0,370	53,4	48,1
0,9005	0,492	54,6	47,6
	A. fraktioniert		
0,3535	0,047	13,3	13,1
0,5152	0,070	13,6	13,3
0,6484	0,089	13,7	13,35
1,0	0,142	14,2	13,75
2,0	0,292	14,6	13,4
4,0	0,62	15,5	13,05
	B. fraktioniert		
0,2242	0,063	28,1	27,6
0,3520	0,101	28,7	27,85
0,4620	0,133	28,8	27,7
0,8682	0,259	29,8	27,65
1,8806	0,605	32,2	27,25

ausrechnet. Hierbei muß sich bei Gültigkeit der angenommenen Beziehung für jeden Stoff einer polymerhomologen Reihe ein von der Konzentration unabhängiger lim-Wert ergeben, wobei K_η eine für eine ganze polymerhomologe Reihe gültige, empirisch zu ermittelnde Konstante ist.

In der 4. Spalte der Tabelle ist diese Prüfung vorgenommen worden, wobei $K_\eta = 0{,}30$ gesetzt wurde. In der

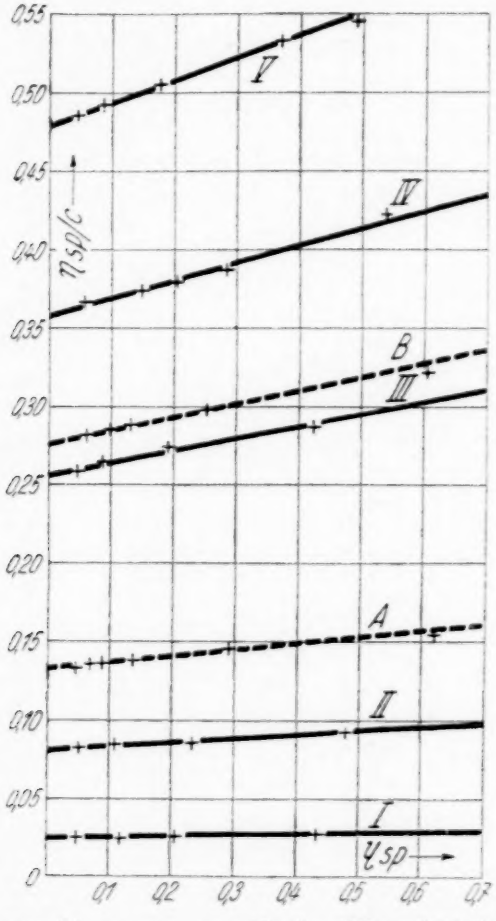


Abb. 1. Viscositätszahl gegen spezifische Viscosität bei fraktionierten und unfraktionierten Polymethacrylsäure-methylestern

Abb. 1 sind die ausgezogenen Linien nach (5a) berechnet. Wie man sieht, werden hierdurch die Versuchsergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen genau wiedergegeben. Um festzustellen ob die Konstante K_η oder überhaupt Gleichung (5) von der Polymolekularität der Stoffe beeinflußt wird, wurden bei der Prüfung teils fraktionierte (A und B), teils unfraktionierte Prä-

parate (I—V) verwendet. Es zeigte sich, daß hierdurch kein Einfluß ausgeübt wird.

Durch die oben beschriebene Beziehung ist eine wesentliche Erleichterung für viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen gegeben. Der Hauptvorteil in experimenteller Hinsicht liegt darin, daß man nicht wie bisher an einen sehr engen Konzentrationsbereich gebunden ist, und daß man ferner die Bestimmung bei höheren η_{sp}-Werten ausführen kann, bei denen die Meßgenauigkeit wesentlich erhöht ist. Voraussetzung ist natürlich, daß die Konstante K_η bekannt ist. Um diese für eine bestimmte polymerhomologe Reihe zu ermitteln, sind an einigen ihrer Vertreter Viscositätsmessungen bei mehreren Konzentrationen auszuführen. Dieser Mehraufwand an Messungen wird jedoch dadurch aufgewogen, daß man nach Kenntnis der Konstanten die Viscositätszahl eines Stoffes bereits durch eine Einzelmessung bestimmen kann. Es wird sich also besonders bei solchen Untersuchungen lohnen, bei denen größere Reihenmessungen erforderlich sind. Eine Prüfung der Beziehung an Cellulosederivaten, bei denen der Anstieg der η_{sp}/c-Werte besonders ausgeprägt ist, ist im Gange.

Experimentelles. Das verwendete Ostwald-Viscosimeter genügte den Bedingungen, die a. a. O.[1]) für einwandfreie Bestimmungen angegeben wurden. Die Capillarenlänge betrug 11 cm, ihr Durchmesser 0,3 mm. Die Ausflußzeit bei 20° war 170,1 sec. Das mittlere Strömungsgefälle beträgt bei diesen Abmessungen 1280 sec^{-1}. Der durch Vernachlässigung der Hagenbach-Korrektur bedingte Fehler beträgt unter diesen Bedingungen 1,3%. Er ist für alle gemessenen Stoffe gleich groß und kann daher vernachlässigt werden. — Die Messungen wurden in einem Thermostaten vorgenommen, dessen Temperatur innerhalb 0,05° konstant gehalten wurde. — Die verwendeten Substanzen sind in der nachfolgenden Arbeit beschrieben.

[1]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 479 (1937).

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Molekulargewichtsbestimmungen an einer Reihe von Polymethacrylsäuremethylestern nach verschiedenen Methoden[1])

[osmotisch, viscosimetrisch und durch Fällungstitration]

Von **G. V. Schulz** und **A. Dinglinger**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Februar 1940)

Methacrylsäure-methylester wird unter stark variierten Bedingungen polymerisiert und die Polymerisate werden in Fraktionen zerlegt. Von diesen (deren Molekulargewichte im Bereich von 13000—650000 liegen) werden osmotische und viscosimetrische Messungen ausgeführt. Aus diesen ergibt sich, daß in dem angegebenen Bereich eine eindeutige Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viscositätszahl existiert, die eine sichere Grundlage für viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen liefert (Abschn. II und III).

Die statistische Verteilung der Polymerisationsgrade in Polymerisaten wird ermittelt. Hieraus kann die Molekulargewichts-Viscositätsfunktion für Polymerisate berechnet werden. Osmotische Kontrollbestimmungen an Polymerisaten geben das gleiche Resultat (Abschn. IV und V).

Im Bereich bis zu Polymerisationsgraden von etwa 1000 ($M = 100000$) kann das Molekulargewicht von Fraktionen auch durch Fällungstitration ermittelt werden (Abschn. VI).

Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die Moleküle des Polymethacrylsäure-methylesters unverzweigt sind.

I. Ziel und Plan der Arbeit

Eine wesentliche Voraussetzung zur exakten Erfassung der physikalischen Eigenschaften makromolekularer Stoffe sowie für

[1]) Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen X; Molekulargewichtbestimmungen IX voranstehend. Gleichzeitig 266. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen; 265. Mitteilung voranstehend.

das Studium der Gesetzmäßigkeiten der an ihnen sich abspielenden Reaktionen ist eine sichere Bestimmung ihrer Molekulargewichte. Im folgenden wird über Molekulargewichtsbestimmungen berichtet, die an einer Reihe von Polymethacrylsäureestern verschiedenen Molelekulargewichts und verschiedener Darstellungsweise durchgeführt wurden, und die als Grundlage einiger reaktionskinetischer Untersuchungen über die Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters dienten, über die a. a. O. berichtet wird.

Als einwandfreie Methoden zur Bestimmung von Molekulargewichten im Bereich von 10^4 bis 10^6 werden heute hauptsächlich Messungen des osmotischen Druckes oder des Sedimentationsgleichgewichtes in der Ultrazentrifuge verwendet. Die Bedeutung dieser Methoden beruht darauf, daß bei ihrer Auswertung nur die Kenntnis einer universellen Konstante, nämlich der Gaskonstante R, vorausgesetzt wird. An die Seite dieser beiden Methoden tritt heute die viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung, die wegen der raschen und genauen Ausführbarkeit von Viscositätsmessungen überall dort unentbehrlich ist, wo es sich um die Durchführung großer Meßreihen handelt. Allerdings ist zur Berechnung der Molekulargewichte aus Viscositätsdaten die Kenntnis individueller Stoffkonstanten notwendig, die jeweils innerhalb einer polymerhomologen Reihe gelten, und die durch vergleichende osmotische und viscosimetrische Messungen bestimmt werden können.

Die viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung ist dann am einfachsten, wenn zwischen der spezifischen Viscosität η_{sp}[1]) und dem Polymerisationsgrad P (bzw. dem Molekulargewicht) die Staudingersche Gleichung

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m P \tag{1}$$

gültig ist (die Konzentration wird in g/Liter gerechnet). In solchen Fällen kann man die für eine polymerhomologe Reihe gültige K_m-Konstante durch verhältnismäßig wenige Messungen an einigen ihrer Vertreter bestimmen. Das trifft z. B. für eine Anzahl von Naturstoffen (besonders Polysaccharide) und einige

[1]) Es gilt $\eta_{sp} = \eta_r - 1$, wobei η_r die relative Viscosität der Lösung (bezogen auf reines Lösungsmittel) ist.

synthetische Produkte mit Molekulargewichten unter 100000, wie z. B. Polyäthylenoxyde[1]) und Polyester[2]) zu. In anderen Fällen sind die Beziehungen verwickelter und erfordern einen größeren Aufwand von osmotischen und viscosimetrischen Messungen, bis eine ausreichende Grundlage für viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen gegeben ist. Zuerst wurden derartige Zusammenhänge an Polystyrolen untersucht, bei denen die K_m-Werte in Gleichung (1) zwar unabhängig vom Molekulargewicht, jedoch abhängig von den Polymerisationsbedingungen (Temperatur, Einfluß von Peroxyden) sind[3]), was wahrscheinlich auf Verzweigung der Moleküle zurückzuführen ist[4]).

Bei einigen anderen polymerhomologen Reihen, die kürzlich von Staudinger und Warth[5]) untersucht wurden, ist zwar Gleichung (1) nicht gültig, jedoch scheint eine eindeutige und von den Polymerisationsbedingungen unabhängige Funktion zwischen Molekulargewicht und Viscosität zu bestehen. Für derartige Stoffe gilt ganz allgemein

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = f(P). \tag{2}$$

Die Funktion f kann durch vergleichende Messungen der Viscosität und des osmotischen Druckes ermittelt werden und gibt dann eine sichere Grundlage für viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen ab. Zu diesen Stoffen gehören die Polymethacrylsäure-methylester. Wir nahmen eine erneute Untersuchung in dieser Reihe vor, da für unsere reaktionskinetischen Messungen eine sehr genaue Kenntnis der Beziehung zwischen spezifischer Viscosität und Molekulargewicht erforderlich war und die Messungen von Staudinger und Warth nur orientierenden Charakter hatten.

Wir gingen in folgender Weise bei den Versuchen vor. Es wurde eine Anzahl von Polymerisaten unter stark variierten

[1]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

[2]) H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] **155**, 129 (1939); H. Staudinger u. O. Nuss, ebenda.

[3]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, a. a. O.; G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B **36**, 184 (1937); **39**, 246 (1938).

[4]) Eine genauere Untersuchung über die Verzweigungsvorgänge ist bei G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **44**, 227 (1939) durchgeführt.

[5]) H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940).

Bedingungen hergestellt und in Fraktionen zerlegt. Von den Fraktionen, deren Molekulargewichte im Bereich von 13500 bis 600000 variierten, wurden die Molekulargewichte osmotisch bestimmt, und dann die Viscosität ihrer Lösungen in Chloroform gemessen. Es zeigte sich hierbei, daß zwischen Viscosität und Molekulargewicht in der oben beschriebenen Weise eine eindeutige Beziehung existiert, die nicht von den Polymerisationsbedingungen abhängt (Abschn. II und III).

Für die geplanten reaktionskinetischen Messungen war es ferner notwendig, die Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viscosität an unfraktionierten Polymerisaten festzustellen. Zu diesem Zweck wurde die statistische Verteilung der Polymerisationsgrade in Polymerisaten ermittelt. Aus der Molekulargewichts-viscositätsbeziehung für Fraktionen konnte daraufhin die entsprechende Beziehung für Polymerisate abgeleitet werden (Abschn. IV und V).

Schließlich wurde noch die Abhängigkeit der Löslichkeit bzw. Fällbarkeit vom Molekulargewicht untersucht, aus der sich eine weitere Molekulargewichtsbestimmungsmethode ergibt, und die ferner Schlüsse über die Gestalt der Moleküle erlaubt[1]) (Abschn. VI und VII).

II. Osmotische Messungen

Die Präparate für die nachfolgend beschriebenen Messungen wurden durch Polymerisation von sorgfältig gereinigtem Methacrylsäure-methylester in eingeschmolzenen Glasgefäßen hergestellt. Dabei wurden folgende Bedingungen variiert:

1. Die Temperatur (80—197° C).
2. Der Sauerstoffgehalt (Luft bzw. reiner Sauerstoff)[2]).
3. Die Verdünnung (unverdünnt, sowie Lösungen in Benzol und Toluol mit verschiedenen Konzentrationen).
4. Das Ausmaß der Polymerisation (die Polymerisation wurde bei 20—70% Umsatz unterbrochen).

---

[1]) G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. Abt. B **46**, 105 (1940).

[2]) Nach Versuchen mit F. Blaschke, die demnächst veröffentlicht werden, ist die Polymerisation des Methacrylsäureesters unter Luft auf die Wirkung eines aus dem Monomeren und dem Sauerstoff sich bildenden Peroxydes zurückzuführen.

Eine Übersicht über die verschiedenen Polymerisate ist in Tab. 3 gegeben. Die so hergestellten Polymerisate wurden durch Eingießen in Cyclohexan ausgefällt und darauf bei 40° i. V. getrocknet. Sodann wurden sie in Benzol gelöst und durch sukzessive Zugabe von Cyclohexan in Fraktionen verschiedenen Molekulargewichts zerlegt.

Mit einer größeren Anzahl der so hergestellten Fraktionen wurden die in Tab. 1 zusammengestellten osmotischen Messungen ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde Aceton verwendet. In Spalte 1 der Tab. 1 bedeutet der Buchstabe das Polymerisat, dessen Herstellungsbedingungen in Tab. 3 zu finden sind, die römische Ziffer die Nummer der Fraktion, wobei I die Fraktion mit dem höchsten Molekulargewicht ist. Unfraktionierte Polymerisate erlauben wegen ihrer molekularen Uneinheitlichkeit nicht sehr genaue osmotische Bestimmungen, da auch mengenmäßig geringe diffundierende Anteile bereits die Messung sehr ungünstig beeinflussen[1]).

Tabelle 1

Osmotische Messungen an fraktionierten Präparaten

Fraktion	c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	M nach Gleichung (7)	
K VI	0,5	0,94	1,88	13 300	13 350
	1,0	1,89	1,89	13 400	
K V	2,0	2,25	1,13	23 200	23 600
	5,0	5,84	1,17	24 000	
K IV	1,0	0,536	0,536	48 000	50 000
	2,0	1,11	0,555	48 000	
	5,0	2,90	0,58	49 500	
	10,0	6,00	0,60	53 500	
D IVb	1,0	0,345	0,345	75 000	74 400
	2,0	0,704	0,352	76 000	
	3,0	1,157	0,386	71 000	
	5,0	2,04	0,408	71 000	
	10,0	4,20	0,420	79 000	
L V	2,0	0,67	0,335	80 000	81 000
	5,0	1,82	0,365	80 000	
	10,0	4,00	0,400	83 000	
H IV	2,0	0,65	0,325	83 000	84 200
	5,0	1,73	0,346	85 000	
	10,0	3,87	0,387	86 000	

[1]) Vgl. jedoch die osmotischen Messungen des Abschn. V.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Fraktion	c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	M nach Gleichung (7)	
L III	5	1,41	0,282	105 000	110 000
	10	3,09	0,309	110 000	
	15	5,10	0,340	114 000	
F IV	5	1,28	0,256	117 000	120 000
	10	2,85	0,285	121 000	
	15	4,77	0,318	123 000	
D IVa	2	0,414	0,207	130 000	138 000
	5	1,10	0,220	136 000	
	10	2,48	0,248	140 000	
	15	4,10	0,273	146 000	
K IIId	5	0,92	0,184	165 000	170 000
	10	2,05	0,205	174 000	
D III	3	0,408	0,136	210 000	212 000
	5	0,730	0,146	210 000	
	7,5	1,19	0,158	211 000	
	10	1,72	0,172	211 000	
	15	2,94	0,192	220 000	
	20	4,40	0,220	225 000	
	30	9,27	0,309	208 000	
F III	5	0,70	0,140	222 000	223 000
	10	1,65	0,165	222 000	
	15	2,865	0,191	224 000	
	20	4,39	0,220	226 000	
D II	5	0,63	0,126	246 000	244 000
	10	1,51	0,151	244 000	
	15	2,66	0,177	244 000	
	20	4,04	0,202	252 000	
D Ib	4,97	0,55	0,111	282 000	272 000
	7,44	0,935	0,126	271 000	
	9,90	1,355	0,137	272 000	
	14,77	2,42	0,164	266 000	
	19,60	3,67	0,187	273 000	
	24,35	5,30	0,218	272 000	
H III	5	0,544	0,109	290 000	283 000
	10	1,325	0,133	280 000	
	15	2,38	0,159	280 000	
H II	5	0,368	0,0736	444 000	452 000
	10	0,88	0,088	459 000	
G III	10	0,712	0,0712	590 000	560 000
	20	2,21	0,1105	570 000	
	30	5,15	0,172	534 000	
	40	9,71	0,243	560 000	
E II	10	0,56	0,056	786 000	640 000
	20	2,3	0,115	540 000	
	30	4,85	0,162	590 000	

Die Messungen wurden in den früher beschriebenen Osmometern ausgeführt[1]). Bei der Auswertung ist eine unmittelbare Verwendung der van't Hoffschen Gleichung

$$M = \frac{RTc}{p} \tag{3}$$

(M = Molekulargewicht; c = Konzentration in g/Liter; p = osmotischer Druck in Atmosphären) nicht möglich, da die p/c-Werte mit der Konzentration ansteigen. In Abb. 1 sind einige der Meßreihen graphisch dargestellt. Bis zu Molekulargewichten

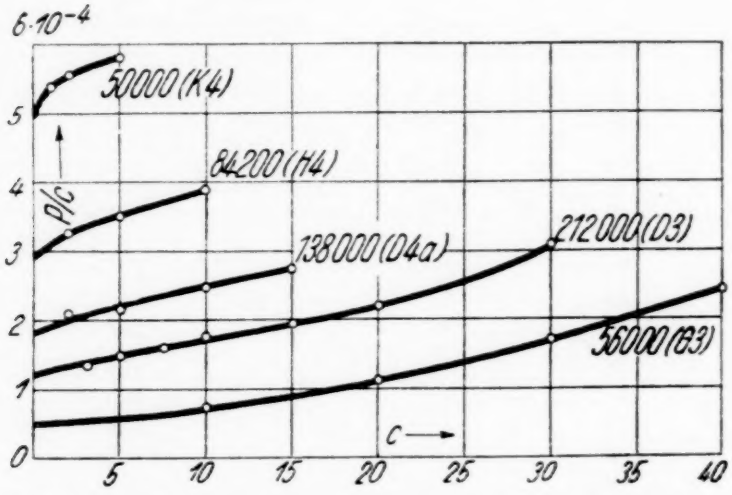


Abb. 1. Reduzierter osmotischer Druck in Abhängigkeit von der Konzentration (Lösungen in Aceton bei 27°)

von etwa 250000 ist es näherungsweise möglich, den lim p/c-Wert für die Konzentration 0 graphisch zu ermitteln und das Molekulargewicht dann nach der Gleichung

$$M = \frac{RTc}{\lim\limits_{c \to 0} p/c} \tag{4}$$

auszurechnen.

Diese Methode ist jedoch, wie an anderer Stelle ausgeführt wurde[1]), unsicher und vor allem für die höheren Molekulargewichte gar nicht mehr anwendbar. Dies zeigt z. B. die Kurve für das Präparat mit dem Molekulargewicht 560000, aus der man durch graphische Extrapolation Limeswerte zwischen 0,1

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 317 (1936).

und $0{,}6.10^{-4}$ entnehmen könnte. Es wurden deshalb nach der früher angegebenen Gleichung[1])

$$M = \frac{RTc}{p\,(1 - cs)} \tag{5}$$

die Molekulargewichte ausgerechnet, wobei

$$p = ks^{-\nu} \quad \text{bzw.} \quad s = \sqrt[\nu]{k/p} \tag{6}$$

ist. Man bezeichnet s als spezifisches Wirkungsvolumen. Die Anwendbarkeit der Gleichungen (5) und (6) ist daran gebunden, daß die Konstanten k und ν vom Molekulargewicht unabhängig sind und daher für eine ganze polymerhomologe Reihe (in einem bestimmten Lösungsmittel) gelten. Zur Ermittlung der Konstanten genügt es, bei einem Polymeren der Reihe eine genaue Meßreihe des osmotischen Druckes aufzunehmen und dann daraus die Konstanten, wie früher beschrieben wurde (a. a. O.), auszurechnen. Eine Kontrolle für die Richtigkeit der Beziehungen (5) und (6) ergibt sich daraus, daß die nach der aus ihnen folgenden Gleichung

$$M = \frac{RTc}{p\left(1 - c\sqrt[\nu]{k/p}\right)} \tag{7}$$

berechneten Molekulargewichte keinen Gang mit der Konzentration zeigen[2]).

Zur Konstantenermittlung wurde das Präparat D III verwendet, das in großer Menge vorhanden war, so daß an ihm sehr zahlreiche Messungen mit mehrfacher Reproduktion jedes Punktes ausgeführt werden konnten. Das Molekulargewicht konnte hier noch durch graphische Extrapolation bestimmt werden, da die p/c (c)-Kurve ziemlich flach verläuft, und man noch bis zu sehr kleinen Konzentrationen herunter genau messen konnte. Ist das Molekulargewicht bekannt, so läßt sich s nach der aus (5) folgenden Gleichung

$$s = \frac{1}{c} - \frac{RT}{pM}$$

berechnen. Trägt man s gegen p logarithmisch auf, so erhält man nach (6) eine Gerade mit der Neigung ν. Dies ist in Abb. 2 dargestellt.

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **158**, 237 (1932); **176**, 317 (1936).

[2]) Die Gültigkeit von Gleichung (7) ist bisher an etwa 15 polymerhomologen Reihen bestätigt worden, sie hat also einen annähernd universalen Charakter (bei Stoffen mit fadenförmigen Molekülen). Vgl. eine demnächst erscheinende zusammenfassende Darstellung in den Fortschrittsber. d. makromol. Chemie, Physik u. Technologie.

Bei der Berechnung der Molekulargewichte kann man dann statt von Gleichung (7) auch von Gleichung (5) ausgehen, indem man aus der auf Logarithmenpapier gezeichneten $s(p)$-Funktion (vgl. Abb. 2) den zu jedem gemessenen p-Wert zugehörigen s-Wert abgreift und in (5) einsetzt. Die Rechnung gestaltet sich dann sehr einfach, da man die unbequeme Ausrechnung der Wurzel in Gleichung (7) vermeidet.

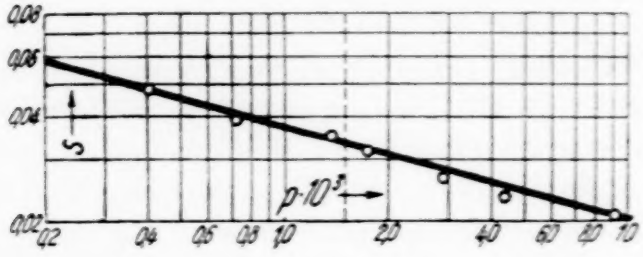


Abb. 2. Spezifisches Wirkungsvolumen s in Abhängigkeit vom osmotischen Druck bei Präparat D III

Die so berechneten Molekulargewichte sind in der 5. Spalte der Tab. 1 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß sie keinen Gang außerhalb der Fehlergrenze der Messungen aufweisen. Bei den niederen Molekulargewichten kann man außer durch die eben beschriebene Methode auch durch graphische Extrapolation den lim p/c-Wert bestimmen und dann nach (4) das Molekulargewicht berechnen. Man kommt dann zu Werten, die bei Annahme eines linearen Anstieges der p/c-Werte mit der Konzentration im Durchschnitt etwa 5% niedriger liegen als die oben berechneten. Wie Staudinger und Warth[1]) zeigten, stimmen jedoch die graphisch extrapolierten Werte für dieselbe Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln untereinander schlechter überein, als die nach (7) berechneten, so daß letztere wohl die genauesten zur Zeit erhältlichen sind.

III. Viscosimetrische Messungen. Ermittlung der Viscositäts-Molekulargewichtsfunktion für fraktionierte Produkte

Bei den Viscositätsmessungen wurden die früher angegebenen Bedingungen eingehalten, bei denen die Hagenbach-Korrektur und die durch das Strömungsgefälle verursachte anisotrope Richtungsverteilung der Moleküle vernachlässigt werden kann[2]). Die Viscosimeterdimensionen

[1]) H. Staudinger u. H. Warth, a. a. O.
[2]) G.V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 479 (1937).

sind in der vorangegangenen Arbeit[1]) mitgeteilt worden. Die Messungen fanden bei 20° C statt. Die Konzentrationen wurden jeweils so bemessen, daß die spezifische Viscosität der Lösung etwa in den Bereich 0,2—0,4 fiel. — Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet, da in diesem auch bei hohen Molekulargewichten eine starke Abhängigkeit der spezifischen Viscosität vom Molekulargewicht auftritt. Aceton ist nach den Messungen von Staudinger und Warth (a. a. O.) weniger geeignet.

Aus den Messungen wurden die Limeswerte der Viscositätszahl nach der Gleichung[1])

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + 0{,}30\,\eta_{sp}} \tag{9}$$

ausgerechnet. Diese stellen eine für jeden Stoff charakteristische Zahl dar, die als Grundlage für die viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen verwendet wurde.

In der Tab. 2 sind die auf osmotischem und viscosimetrischem Wege gewonnenen Ergebnisse für die verschiedenen Fraktionen zusammengestellt. Man sieht, daß die in der 5. Spalte nach (1) ausgerechneten K_m-Werte nicht konstant sind, wie

Tabelle 2

Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Viscositätszahl (Messungen in Chloroform bei 20°)

Fraktion	M osmot.	P	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$ gef. nach Gl. (1)	$K_m \cdot 10^4$ ber. nach Gl. (11)
K VI	13 500	135	1,16	0,86	(1,18)
K V	23 600	236	2,04	0,86	0,875
K IV	50 000	500	3,30	0,66	0,66
D IV b	74 400	744	4,48	0,60	0,60
L V	81 000	810	5,08	0,63	0,585
H IV	84 200	842	5,30	0,63	0,58
L III	110 000	1100	6,32	0,575	0,555
F IV	120 000	1200	6,08	0,505	0,55
D IV a	138 000	1380	7,25	0,525	0,54
K III d	170 000	1700	8,51	0,50	0,525
D III	212 000	2120	10,25	0,485	0,515
F III	223 000	2230	10,55	0,475	0,51
D II	244 000	2440	12,5	0,51	0,51
D I b	272 000	2720	13,8	0,51	0,505
H III	283 000	2830	13,35	0,475	0,505
H II	452 000	4520	21,9	0,485	0,49
G III	560 000	5600	32,5	0,58	0,485
E II	640 000	6400	35,2	0,55	0,485

[1]) G. V. Schulz u. F. Blaschke, voranstehende Arbeit.

schon Staudinger und Warth (a. a. O.) fanden[1]). In Abb. 3 sind die K_m-Werte in Abhängigkeit von der Viscositätszahl und vom (osmotisch bestimmten) Polymerisationsgrad aufgetragen. Sie zeigen unterhalb der Viscositätszahl 0,08 bzw. unterhalb des Polymerisationsgrades 1500 einen deutlichen Gang und scheinen nach höheren Werten hin konstant zu werden[2]).

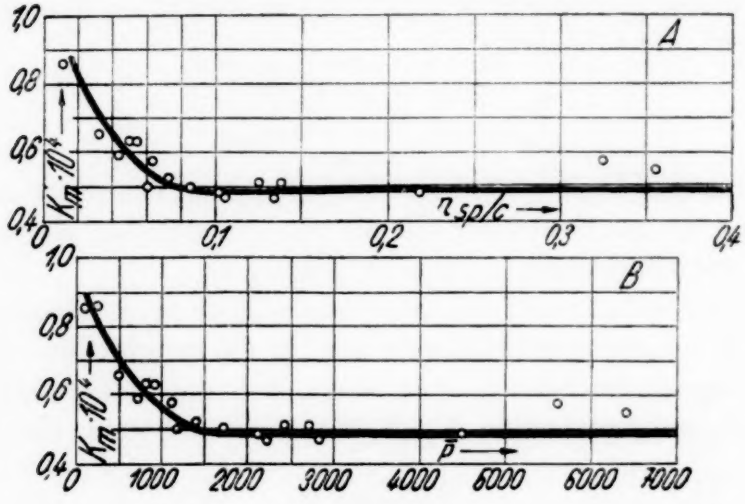


Abb. 3. K_m-Werte nach Gleichung (1) in Abhängigkeit von der Viscositätszahl (*A*) und dem Polymerisationsgrad (*B*)

Es erhebt sich nun die Frage, ob der Gang der K_m-Werte nur vom Molekulargewicht abhängt oder ob, wie z. B. beim Polystyrol, auch die Polymerisationsbedingungen auf ihn von Einfluß sind. Auf Grund der in Tab. 3 gegebenen Daten läßt sich zeigen, daß die K_m-Werte nur vom Molekulargewicht abhängen. Dort sind die Polymerisationsbedingungen der verschiedenen Präparate angegeben, die, wie man sieht, in einem weiten Bereich variieren. Es zeigt sich, daß man keinen gesetzmäßigen Einfluß der Polymerisationsbedingungen auf die K_m-Werte feststellen kann. Hieraus ergibt sich, daß für die Polymethacrylsäure-ester eine von anderen Einflüssen freie, also eindeutige Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viscosität existiert.

---

[1]) Unsere Werte weichen von den in dieser Arbeit gegebenen z. T. ab, jedoch ist die Abweichung nicht bedeutend.

[2]) Der etwas zu hohe K_m-Wert des Präparates G III beruht darauf, daß dieses nicht gut fraktioniert und daher ziemlich uneinheitlich war.

Tabelle 3

Zusammenstellung der verschiedenen Polymerisate und der an ihren Fraktionen ermittelten K_m-Werte

Bezeichnung	Lösung	Temp. in °C	Umsatz in %	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	M	$K_m \cdot 10^4$
D	40% in Benzol Luft	132	58	ca. 12	74 400 bis 272 000	0,60—0,51
E	unverdünnt Luft	132	21	43,9	640 000	0,55
F	40% in Benzol Luft	160	27	12,85	120 000 bis 223 000	~ 0,51
G	40% in Benzol Luft	80	45	63,8	560 000	0,58*)
H	24% in Benzol Luft	80	60	20,2	84 000 bis 452 000	0,63—0,485
K	unverdünnt Sauerstoff	197	33	5,4	13 300 bis 170 000	0,86—0,50
L	40% in Toluol Sauerstoff	132	77	4,98	81 000 bis 110 000	0,63—0,575

Um eine mathematische Formulierung für diese Funktion zu geben, kann man eine Gleichung von W. Kuhn[1]) verwenden, die neuerdings Houwink[2]) auf die von Staudinger und Warth untersuchten Polymeren angewandt hat. Sie stellt eine einfache formale Abwandlung der Staudingerschen Gleichung (1) dar und lautet

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_l P^m, \tag{10}$$

wobei K_l und m Konstanten sind. Durch Logarithmierung ergibt sich hieraus

$$\log(\eta_{sp}/c) = \log K_l + m \log P, \tag{10a}$$

ein Ausdruck, der sich leicht auf graphischem Wege nachprüfen läßt, indem man η_{sp}/c im logarithmischen Netz gegen P aufträgt. Dies ist in Abb. 4 geschehen, aus der man ersieht, daß die Versuche recht gut durch (10a) wiedergegeben werden. Der Exponent ist $m = 0{,}85$. Auf eine mögliche theoretische Deutung soll erst im Abschn. VII eingegangen werden.

[1]) W. Kuhn, Angew. Chem. **49**, 858 (1936).
[2]) R. Houwink, J. prakt. Chem. [2] **157**, 15 (1940).

Anstatt die Staudingersche Gleichung abzuändern, kann man sie auch formal beibehalten und für die Abhängigkeit des K_m-Wertes vom Polymerisationsgrad eine Gleichung aufstellen. Man findet dann mit guter Näherung

$$K_m = A + \frac{B}{P}. \tag{11}$$

Setzt man $A = 0{,}47.10^{-4}$ und $B = 95.10^{-4}$, so erhält man die Zahlen der letzten Spalte in Tab. 2, die mit den gemessenen K_m-Werten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Nur

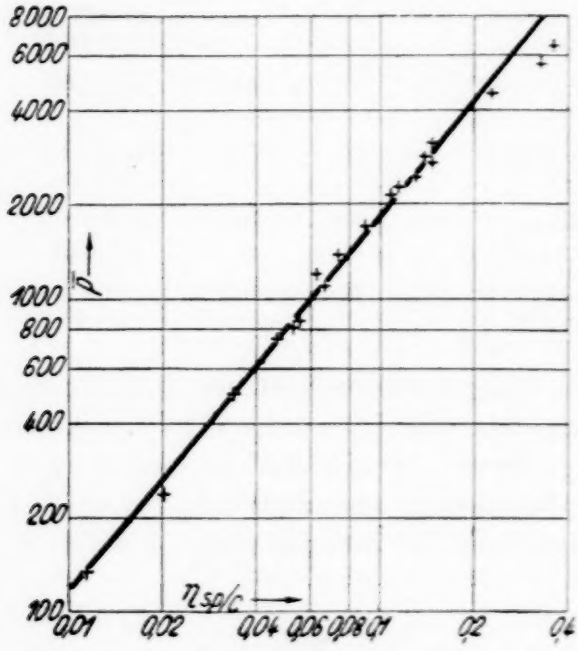


Abb. 4. Beziehung zwischen Polymerisationsgrad und Viscositätszahl nach Gleichung (10a)

bei den niedrigsten Polymerisationsgraden scheint eine systematische Abweichung vorzuliegen, so daß Gleichung (11) im folgenden auf η_{sp}/c-Werte, die kleiner als 0,02 sind, nicht angewandt werden soll. Gleichung (11) hat die günstige Eigenschaft, daß man bei ihrem Einsetzen in die Verteilungsfunktionen von Polymerisaten wieder Funktionen erhält, die leicht integrierbar sind. Dieses ist notwendig, um aus der Konstanten von Fraktionen diejenige von unfraktionierten Polymerisaten zu berechnen, die wir für die kinetischen Messungen brauchen (vgl. Abschn. V).

Für praktische Molekulargewichtsbestimmungen an fraktionierten Produkten genügt es übrigens, unter Verzicht auf eine mathematische Formulierung einfach die K_m-Werte aus der Abb. 3 A zu entnehmen und in Gleichung (1) einzusetzen.

IV. Polymolekularität

Bei Polymerisationsvorgängen entstehen außerordentlich uneinheitliche Produkte, die ein Gemisch der Polymeren des Ausgangsstoffes darstellen[1]). Man bezeichnet derartige Stoffe als polymolekular, wobei im Gegensatz zu dem Begriff der Polydispersität die Polymolekularität eine Stoff- und nicht eine Zustandseigenschaft ist[2]). Für exakte Molekulargewichtsbestimmungen ist eine Kenntnis der statistischen Verteilung der Polymerisationsgrade in derartigen Stoffen notwendig, da sonst ein Vergleich der mit verschiedenen Methoden gewonnenen Molekulargewichte nicht möglich ist. Beispielsweise ist die Durchschnittswertbildung bei der viscosimetrischen und der osmotischen Methode nicht völlig übereinstimmend, wie noch im nächsten Abschnitt näher besprochen wird.

Die Verteilungsfunktionen der Molekulargewichte, mit denen im folgenden gerechnet wird, sind an anderer Stelle[3]) genau entwickelt worden, so daß hier nur die wichtigsten Größen zusammengestellt seien.

Die Häufigkeitsverteilungsfunktion $h(P)$ gibt an, wieviel Mole n_P vom Polymerisationsgrad P in 1 Grundmol des Gemisches enthalten sind:

$$n_P = h(P). \tag{12}$$

Durch Multiplikation mit dem Polymerisationsgrad entsteht aus ihr die Massenverteilungsfunktion $H(P)$, die angibt, wieviel Gramm m_P vom Polymerisationsgrad P in 1 g des Gemisches vorliegen:

$$m_P = Ph(P) \equiv H(P). \tag{13}$$

Für viele Fälle ist es günstig, die Funktionen h und H als stetig veränderliche Größen aufzufassen, dann ist dn die Molzahl der Substanz mit Polymerisationsgraden zwischen P und $P + dP$ in 1 Grundmol. Entsprechendes gilt von dm. In den differentiellen Verteilungsfunktionen

[1]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 3022 (1926); Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932, S. 7.

[2]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 102 (1938).

[3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 32, 27 (1936); 47, 155 (1940).

(14) $$dn = h(P)\,dP$$

und

(15) $$dm = H(P)\,dP$$

haben h und H, wie man leicht zeigen kann, dieselbe Bedeutung und Größe wie in den Gleichungen (12) und (13).

Integriert man (15) von Null bis P, so erhält man die integrale Verteilungsfunktion

(16) $$I(P) = \int_0^P H(P)\,dP,$$

die angibt, wie groß die Masse aller Moleküle vom Polymerisationsgrad 0 bis P in 1 g Ausgangssubstanz ist. Man bekommt also durch Differentiation von (16) die Funktion H, und dann weiter h, indem man punktweise die H-Funktion durch den Polymerisationsgrad dividiert.

Durch Zerlegung eines polymolekularen Stoffes in Fraktionen kommt man auf folgendem Wege leicht zur integralen Verteilungsfunktion (16). Wir numerieren die Fraktionen durch, beginnend mit derjenigen, die den kleinsten mittleren Polymerisationsgrad hat. Den mittleren Polymerisationsgrad der $x$ten Fraktion bezeichnen wir mit $\bar{P}_x$. Wir können dann annehmen, daß die halbe Masse der Fraktion x einen kleineren, die andere Hälfte einen größeren Polymerisationsgrad als $\bar{P}_x$ besitzt. Ferner haben alle Fraktionen von 1 bis $x-1$ einen kleineren Polymerisationsgrad als $\bar{P}_x$. Summieren wir also die Masse aller Fraktionen von 1 bis $x-1$ und zählen die halbe Masse der $x$ten Fraktion hinzu, so erhalten wir die Masse sämtlicher Polymerisationsgrade von $P=1$ bis P_x, mit andern Worten wir haben ein Wertepaar der Funktion $I(P)$. Führen wir diese Operation für sämtliche Fraktionen nacheinander aus, so erhalten wir soviel Punkte der integralen Verteilungsfunktion wie x, die Anzahl der Fraktionen, beträgt.

Die Massenverteilungsfunktion (die am meisten von Interesse ist) gewinnt man auf Grund obiger Ausführungen leicht auf graphischem Wege. Man trägt auf Millimeterpapier die aus den Fraktionen ausgerechneten Werte von $I(P)$ gegen den Polymerisationsgrad auf (vgl. Abb. 5, Kurve I), und verbindet die Punkte durch eine Linie. Die Neigung der Tangente an diese Linie gibt an jeder Stelle den Wert der Massenverteilungsfunktion unmittelbar an.

Um die Verteilung von Polymethacrylsäureestern zu bestimmen, wurde ein Präparat vom mittleren Polymerisationsgrad 290 $\eta_{sp}/c = 0{,}0267$ (vgl. Abb. 5) in der im Abschnitt II beschriebenen Weise in 10 Fraktionen zerlegt[1]), deren Mengen gravimetrisch und deren Polymerisationsgrade auf Grund der

[1]) Die obersten Fraktionen wurden je zweimal gefällt. Vergl. G. V. Schulz u. A. Dinglinger, Z. physik. Chem. Abt. B **43**, 47 (1939).

Ergebnisse des vorangegangenen Abschnittes viscosimetrisch bestimmt wurden. Das Ergebnis ist in Tab. 4 angegeben. Die in der beschriebenen Weise ermittelte integrale Verteilungsfunktion ist in Abb. 5 als Kurve I dargestellt (linker Maßstab).

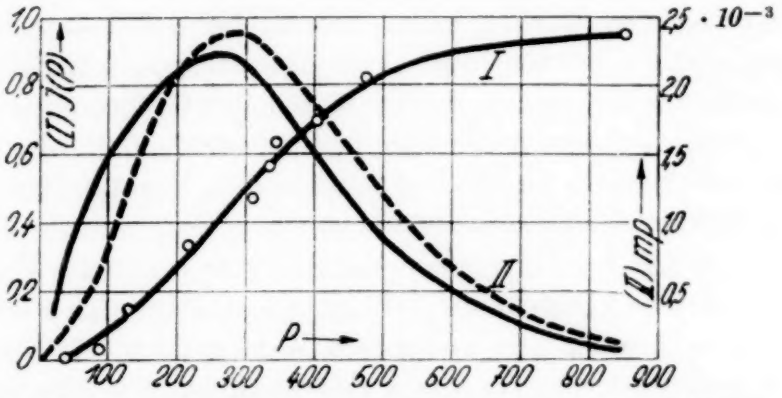


Abb. 5. Verteilungsfunktionen eines Polymerisates vom mittleren Polymerisationsgrad 290
(I. Integrale Verteilungsfunktion; II. Massenverteilungsfunktion)

Kurve II ist die aus dieser durch graphische Differentiation gewonnene Massenverteilungsfunktion (rechter Maßstab). Sie ist im Gesamtcharakter übereinstimmend mit den Verteilungsfunktionen, die früher an anderen Polymerisaten gefunden wurden [1]).

Tabelle 4

Fraktionierungen eines Polymerisates von mittlerem Polymerisationsgrad 290 [2]).

Fraktion	%	$I(P) \cdot 10^2$	P
1	0,50	0,25	34
2	5,08	3,04	81
3	18,64	14,90	126
4	19,10	33,77	214
5	8,76	47,70	306
6	8,74	56,45	331
7	3,75	62,70	345
8	10,6	69,87	407
9	12,95	81,65	475
10	11,88	94,06	850

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **30**, 379 (1935); **43**, 25 (1939); G. V. Schulz u. A. Dinglinger, ebenda **43**, 47 (1939).

[2]) Polymerisationsbedingungen: 24%-ige Lösung in Toluol unter Luft bei 158°. Umsatz 35,5%.

In diesen Arbeiten wurde gezeigt, daß die Verteilungsfunktionen von Polymerisaten vielfach durch die Gleichung

$$m_P = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^k \alpha^P \tag{17}$$

wiedergegeben werden kann. Hierin ist $\alpha = 1 - \varkappa$, wobei $\varkappa$ das Verhältnis der Wachstums- zur Abbruchsgeschwindigkeit beim Polymerisationsvorgang ist ($\varkappa$ ist von der Größenordnung $10^{-3} - 10^{-4}$). k bedeutet den Koppelungsgrad, d. h. die Anzahl der voneinander kinetisch unabhängigen Reaktionsketten, die ein Makromolekül zusammensetzen [1]).

Die für den Polymethacrylsäure-ester ermittelte Verteilung läßt sich durch Gleichung (17) beschreiben, wenn man $\alpha = 0{,}99793$ und $k = 3$ setzt. Die mit diesen Werten nach (17) berechnete Kurve ist gestrichelt in Abb. 5 eingezeichnet. Die Abweichungen zwischen der berechneten und der gefundenen Kurve sind nicht sehr groß, allerdings bei kleinen Polymerisationsgraden wohl etwas außerhalb der Fehlergrenze. Für die Ableitung des nächsten Abschnittes können wir daher Gleichung (17) benutzen. Wir setzen also die Häufigkeitsverteilungsfunktion

$$h(P) = \frac{(-\ln \alpha)^4}{3!} P^2 \alpha^P \tag{18}$$

oder allgemein

$$h(P) = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^{k+1} \alpha^P . \tag{19}$$

In reaktionskinetischer Hinsicht bedeutet obiger Befund, daß jedes Makromolekül aus 3 kinetisch unabhängigen Reaktionsketten zusammengesetzt ist. Es ist nicht ganz einfach, hierfür ein einwandfreies Modell zu entwickeln. Es soll daher die Möglichkeit noch offengelassen werden, daß die der Gleichung (17) zugrunde liegenden Voraussetzungen nicht zutreffen, sondern die verhältnismäßige Einheitlichkeit der Verteilung durch einen anderen Mechanismus als Kettenkoppelung zustande kommt. Es wäre z. B. denkbar, daß das Wachstum bei längeren Ketten gegenüber dem Kettenabbruch verlangsamt wird. Auch hierbei wären Verteilungen zu erwarten, die der von Abb. 5 nahekommen. Diese Frage kann durch Fraktionierungen an Polymerisaten verschiedenen durchschnittlichen Polymerisationsgrades

[1]) Beim Polystyrol ist $k = 2$ (G. V. Schulz, u. A. Dinglinger a. a. O.). Beim Polyisobutylen ist $k = 1$ [G. V. Schulz, Z. phys. Chem. Abt. B 30, 379 (1935)].

in Verbindung mit reaktionskinetischen Messungen geklärt werden. Über derartige Messungen, die bereits im Gange sind, wird demnächst a. a. O. berichtet.

V. Die Molekulargewichts-Viscositätsfunktion von unfraktionierten Polymerisaten

Wie früher gezeigt wurde, erhält man bei polymolekularen Stoffen durch viscosimetrische Messungen einen höheren durchschnittlichen Polymerisationsgrad als dem wahren mittleren Polymerisationsgrad entspricht[1]). Bezeichnen wir den viscosimetrischen Durchschnitt des Polymerisationsgrades mit P_η, so ist[2])

$$\frac{P_\eta}{P} = \int_0^\infty P^2 h(P)\, dP \int_0^\infty h(P)\, dP. \tag{20}$$

Die Ableitung der Gleichung (20) ist jedoch daran gebunden, daß die K_m-Konstante der Staudingerschen Gleichung (1) vom Polymerisationsgrad unabhängig ist. Ist dieses nicht der Fall, so gilt (20) nicht mehr, und es ist die in der früheren Arbeit gegebene Ableitung entsprechend abzuändern, was nachfolgend geschieht.

Wie in der früheren Arbeit gezeigt wurde, ist bei uneinheitlichen Stoffen

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \int_0^\infty k_m P^2 h(P)\, dP. \tag{21}$$

Hierin ist k_m die Staudingersche Viscositätskonstante für einen einheitlichen Stoff, die um etwa 5% kleiner ist als die K_m-Konstante von Fraktionen[3]). Wir können daher analog zu Gleichung (11) setzen

$$k_m = a + \frac{b}{P}, \tag{22}$$

---

[1]) Das mittlere Molekulargewicht eines Stoffes ist die Zahl, durch die man eine gegebene Menge (in g) desselben dividieren muß, um die darin enthaltene Anzahl Mole zu erhalten. Vgl. G. V. Schulz, Z. phys. Chem. Abt. B 32, 27 (1936); 47, 155 (1940).

[2]) Über die Grundlage der nachfolgenden Rechnungen vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 32, 27 (1936).

[3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 41, 466 (1939).

worin jetzt a und b um 5% kleiner sind als A und B. Es ist daher

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = a\int_0^\infty P^2 h(P)\,dP + b\int_0^\infty P h(P)\,dP. \tag{23}$$

Bezeichnen wir mit $\bar{K}_m$ den Wert, der durch Einsetzen in Gleichung (1) den mittleren Polymerisationsgrad ergibt, also

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \bar{P}\bar{K}_m, \tag{24}$$

so finden wir aus (23) und (24)

$$\bar{K}_m = \frac{a\int_0^\infty P^2 h(P)\,dP + b\int_0^\infty P h(P)\,dP}{\bar{P}}. \tag{25}$$

Andrerseits wurde in der früheren Arbeit gezeigt, daß sich der mittlere Polymerisationsgrad aus der Verteilungsfunktion nach der Gleichung

$$\bar{P} = \frac{1}{\int_0^\infty h(P)\,dP} \tag{26}$$

ergibt. Wir finden also nach (25) und (26)

$$\bar{K}_m = a\int_0^\infty P^2 h(P)\,dP \int_0^\infty h(P)\,dP + b\int_0^\infty P h(P)\,dP \int_0^\infty h(P)\,dP. \tag{27}$$

Ersetzen wir $h(P)$ nach (19), so erhalten wir für die 3 Integrale in (27)[1])

$$\int_0^\infty h(P)\,dP = \frac{(-\ln\alpha)^{k+1}}{k!}\int_0^\infty P^{k-1}\,dP = \frac{-\ln\alpha}{k}, \tag{28}$$

$$\int_0^\infty P h(P)\,dP = \frac{(-\ln\alpha)^{k+1}}{k!}\int_0^\infty P^k \alpha^P\,dP = 1, \tag{29}$$

[1]) Es ist

$$\int P^k \alpha^P\,dP = \frac{\alpha^P P^k}{\ln\alpha} - \frac{k\alpha^P P^{k-1}}{\ln^2\alpha} + \frac{k(k-1)\alpha^P P^{k-2}}{\ln^3\alpha} - \cdots \pm \frac{k!\,\alpha^P}{\ln^{k-1}\alpha}.$$

Für $P = \infty$ konvergieren sämtliche Glieder, für $P = 0$ sämtliche bis auf das letzte Glied nach 0 [vgl. z. B. Laska, Sammlung von Formeln der reinen und angewandten Mathematik, Braunschweig (1894/1902)].

$$(30) \qquad \int_0^\infty P^2 h(P)\,dP = \frac{-(\ln \alpha)^{k+1}}{k!} \int_0^\infty P^{k+1} \alpha^P dP = \frac{k+1}{\ln \alpha} .$$

Durch Einsetzen von (28)—(30) in (27) ergibt sich dann

$$(31) \qquad \bar{K}_m = a\left(1 - \frac{1}{k}\right) - b\,\frac{\ln \alpha}{k} .$$

Wie a. a. O.[1]) nachgewiesen wurde, ist der mittlere Polymerisationsgrad bei Verteilungen, die Gleichung (19) gehorchen,

$$\bar{P} = -\frac{k}{\ln \alpha} .$$

Berücksichtigen wir dieses und (24), so erhalten wir an Stelle von (31)

$$(32) \qquad \bar{K}_m = a\left(1 + \frac{1}{k}\right) + \frac{b\,\bar{K}_m}{\eta_{sp}/c} .$$

Es ist dann

$$(33) \qquad \bar{K}_m = \frac{a\,(1 + 1/k)}{1 - b\,c/\eta_{sp}} .$$

Nach (33) kann man die $\bar{K}_m$-Werte in Abhängigkeit von der Viscositätszahl ausrechnen. Hierbei ist speziell für Polymethacrylsäureester $a = 0{,}457 \cdot 10^{-4}$ und $b = 0{,}90 \cdot 10^{-4}$, da die beiden Konstanten 5% niedriger A und B in (11) sind.

Die vollständige Beziehung zwischen Polymerisationsgrad und Viscositätszahl ergibt sich dann aus (24) und (33) zu

$$(34) \qquad \bar{P} = \frac{(\eta_{sp}/c) - b}{a\,(1 + 1/k)} .$$

Setzt man obige Werte für a und b ein, und berücksichtigt, daß nach den Fraktionierversuchen des vorigen Abschn. $k = 3$ ist, so erhält man schließlich für Polymethacrylsäure-methylester

$$(34a) \qquad \bar{P} = \frac{(\eta_{sp}/c) - 0{,}0090}{0{,}59 \cdot 10^{-4}} .$$

Bei sehr hohen Polymerisationsgraden kann man b neben der Viscositätszahl vernachlässigen. Es ist dann möglich, $\bar{P}$ nach der Staudingerschen Gleichung (1) zu berechnen, indem man $\bar{K}_m = 0{,}59 \cdot 10^{-4}$ setzt.

Um Gleichung (34a) nachzuprüfen, wurden noch einige osmotische Messungen an unfraktionierten Polymerisaten aus-

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 43, 25 (1939).

geführt. Es wurden Präparate mit sehr hohen mittleren Molekulargewicht genommen, da sonst leicht Diffusion der niederen Anteile eintreten kann. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die osmotischen und die aus der Viscositätszahl berechneten Molekulargewichte gut übereinstimmen. Dem Gang der Werte in der 4. Spalte der Tabelle kann man keine reelle Bedeutung zuschreiben, da er innerhalb der Fehlergrenzen der osmotischen Messungen liegt.

Tabelle 5

Osmotische Bestimmungen an einigen unfraktionierten Polymerisaten[1]).

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	M (osmot.) nach (7)		M (viscos.) nach (34a)
		Präparat C; $\eta_{sp}/c = 0{,}278$			
5	0,33	0,066	504 000	480 000	457 000
10	0,84	0,084	475 000		
15	1,59	0,106	461 000		
		Präparat D; $\eta_{sp}/c = 0{,}530$			
5	0,18	0,036	965 000	882 000	885 000
10	0,55	0,055	800 000		

VI. Molekulargewicht und Fällbarkeit bei fraktionierten Produkten (Molekulargewichtsbestimmung durch Fällungstitration)

Setzt man der Lösung eines makromolekularen Stoffes allmählich ein Fällungsmittel zu, so tritt bei einem bestimmten Gehalt des letzteren, der sich sehr genau reproduzieren läßt, Ausfällung ein, deren Beginn an einer Trübung erkennbar ist[2]). Die Abhängigkeit des Trübungspunktes von Polymerisationsgrad läßt sich bei linear gebauten Molekülen durch die Gleichung

$$\gamma^* = \alpha + \frac{\beta}{P} \tag{35}$$

wiedergeben[3]), in der γ^* der Fällungsmittelgehalt (in Volumenanteilen der Lösung), α und β Konstanten sind, die von der Art des gelösten Stoffes, des Lösungsmittels und des Fällungs-

[1]) Die beiden Präparate wurden in reiner flüssiger Phase bei 132° polymerisiert, das Präparat C unter Luft, das Präparat D unter Stickstoff, der jedoch nicht ganz sauerstofffrei war.

[2]) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A **171**, 129 (1934).

[3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **179**, 321 (1937).

mittels, sowie von der Temperatur und der Konzentration der Lösung abhängen.

Eine Meßreihe an fraktionierten Polymethacrylsäure-estern, die seinerzeit mit B. Jirgensons[1]) ausgeführt wurde, ist in Tab. 6 wiedergegeben. In Abb. 6 ist γ^* in Abhängigkeit vom reziproken Polymerisationsgrad dargestellt, was nach (35) eine Gerade ergeben muß. Es zeigt sich, daß Gleichung (35) die

Tabelle 6

Fällungsversuche an Fraktionen (Lösungsmittel: Benzol; Fällungsmittel: Cyclohexan; Anfangskonzentration: 1%)

Fraktion	P (osmotisch)	γ^*	$\frac{1}{P} \cdot 10^3$	P nach Gleichung (35)
K VI	135	0,525	7,4	132
K V	236	0,448	4,25	255
K IV	500	0,411	2,00	490
D IVb	744	0,401	1,37	600
H IV	842	0,391	1,19	835
F IV	1200	0,383	0,855	1240
D IVa	1380	0,384	0,720	1160
D II	2440	0,368	0,405	(4200)
H II	4520	0,373	0,227	3200

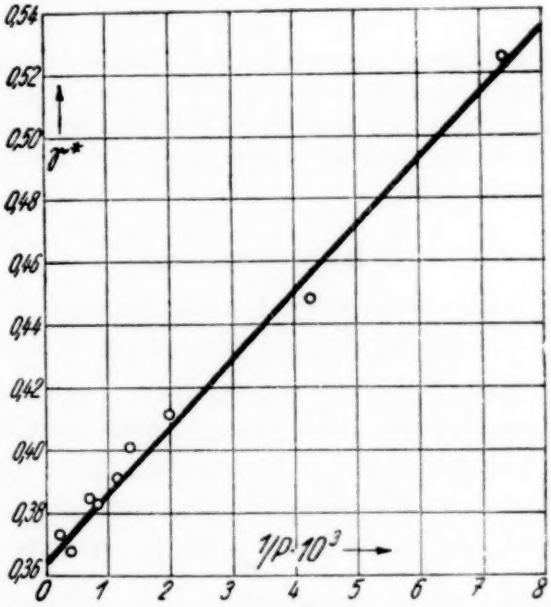


Abb. 6. Fällbarkeit γ^* in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad nach Gleichung (35)

[1]) G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. Abt. B 46, 105 (1940).

Versuche innerhalb der Fehlergrenzen gut wiedergibt. Setzt man $\alpha = 0{,}366$ und $\beta = 21$, so kann man aus den γ^*-Werten die Polymerisationsgrade nach (35) berechnen. Diese sind in der letzten Spalte der Tab. 6 eingetragen, und stimmen mit den osmotischen Werten mit befriedigender Näherung überein. Bis zum Polymerisationsgrad 1000 kann man nach der Fällungsmethode recht genaue Molekulargewichte bestimmen, darüber hinaus noch angenäherte.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Methode bei der bisherigen Ausführung nur auf fraktionierte Produkte anwendbar ist. Unfraktionierte oder schlecht fraktionierte Präparate haben einen äußerst unscharfen Trübungspunkt, so daß mit solchen keine gut definierten Ergebnisse zu erhalten sind.

Die Gültigkeit von Gleichung (35) ist daran gebunden, daß die gelösten Moleküle linear gebaut sind, so daß jedes Grundmolekül eines Makromoleküls in gleicher Weise mit dem Lösungsmittel in Wechselwirkung treten kann. Sind die Moleküle kugelförmig gebaut, so treten nur die an ihrer Oberfläche liegenden Teile mit dem Lösungsmittel in Beziehung[1]), und dann ist an Stelle von (35), wie in der früheren Arbeit[2]) gezeigt wurde,

$$\gamma^* = \alpha + \frac{\beta}{P^{2/3}} \tag{36}$$

zu setzen. Die Glykogene, deren Moleküle kugelförmigen Bau haben, gehorchen, wie E. Husemann[3]) zeigt, sehr gut der Gleichung (56). Bei stark verzweigten Molekülen wie das Polystyrol und die Stärke, oder bei Molekülen, die sehr stark geknäuelt sind, liegt der Exponent von P etwa zwischen 0,6 und 1[2]).

VII. Schlußfolgerungen

Auf Grund der vorangehend beschriebenen Versuche kann man jetzt durch viscosimetrische Messungen Molekulargewichte von fraktionierten und unfraktionierten Polymethacrylsäuremethylestern im Bereich von etwa 15000—900000 ($P = 150$ bis 9000) nach Gl. (34a) sicher bestimmen. Eine Überschreitung dieses Bereiches nach kleineren Polymerisationsgraden hin wäre nicht ganz unbedenklich, da die K_m-Werte am unteren Ende des

---

[1]) J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. Abt. A, Bodenstein-Festband, 279 (1931).

[2]) G. V. Schulz u. B. Jirgensons, a. a. O.

[3]) E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **158**, 163 (1941), nachfolgende Abhandlung.

Bereiches einen starken Gang aufweisen, der nur sehr unsicher in das noch nicht durchgemessene Gebiet hinein extrapoliert werden kann. Weniger bedenklich ist eine Überschreitung des Bereiches nach höheren Polymerisationsgraden hin. Denn da die K_m- und die $\bar{K}_m$-Werte vom Polymerisationsgrad 1500 bis 9000 fast keinen Gang mehr zeigen, ist anzunehmen, daß bei noch höheren Polymerisationsgraden keine wesentliche Änderung mehr hierin eintritt. Wenn auch die Berechnung von Molekulargewichten aus Viscositätszahlen von etwa 1,0—2,0 nach Gleichung (34a) eine Extrapolation darstellen, so ist daher auf Grund der hier gewonnenen Ergebnisse nicht zu erwarten, daß dabei wesentliche Fehler auftreten, ein Umstand, der wichtig für die reaktionskinetischen Untersuchungen am Polymethacrylsäure-methylester ist.

Eine weitere Frage, zu deren Beantwortung die Messungen dieser Arbeit Beiträge liefern, ist die des Baues bzw. der Gestalt der Moleküle. Wir unterscheiden hierbei zweckmäßigerweise zwischen der chemischen Gestalt (lineare oder verzweigte Anordnung der Bausteine bzw. ringförmiger Bau des Makromoleküls) und der physikalischen Gestalt (Extremformen: gestreckte oder geknäuelte Gestalt).

Bei einigen Stoffen [Stärke[1]), Glykogen[2]), Polykondensationsprodukte[3])] konnte die Verzweigung auf chemischem Wege sicher nachgewiesen werden, indem gezeigt wurde, daß ein Molekül mehr als 2 Endgruppen besitzt. Es wurde dabei festgestellt, daß die Viscositätszahl bei verzweigten Molekülen kleiner ist als bei unverzweigten.

Von den Polymerisationsprodukten zeigt das Polystyrol Erscheinungen, die durch Molekülverzweigung gedeutet wurden. Zum Vergleich mit den Ergebnissen am Polymethacrylsäureester sind die wichtigsten Befunde am Styrol in den Tab. 7 und 8 zusammengestellt. Es ergab sich einmal, daß bei einer bestimmten Temperatur die Viscositätszahl dem Molekulargewicht

---

[1]) H. Staudinger u. E. Husemann, Lieb. Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

[2]) Ebenda **530**, 1 (1937).

[3]) H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] **155**, 129 (1939); H. Staudinger u. O. Nuss, J. prakt. Chem. [2] **157**, 283 (1941).

streng proportional ist (Tab. 7). Es ist dabei gleichgültig, ob man in Lösung oder im unverdünnten Zustand polymerisiert[1].

Tabelle 7

Beziehung zwischen Viscosität und Polymerisationsgrad bei fraktionierten Polystyrolen[1]. (Polymerisationstemperatur 132°)

Polymerisationsgrad (osmotisch)	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
355	2,03	0,525
655	3,08	0,535
910	4,9	0,50
1010	5,4	0,50
1140	6,3	0,51
1680	9,1	0,505
1880	10,4	0,51
3230	17,7	0,51

Polymerisiert man jedoch bei verschiedenen Temperaturen, so erhält man verschiedene K_m-Werte, und zwar fallende bei steigender Temperatur (Tab. 8). Von zwei Polystyrolen gleichen Molekulargewichts, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt sind, zeigt also das bei der höheren Temperatur hergestellte eine geringere Viscositätserhöhung in Lösung. Die einfachste Erklärung für diesen Effekt ist die, daß die Polystyrolmoleküle verzweigt sind, und zwar um so stärker, bei je höherer Temperatur sie hergestellt sind.

Tabelle 8

Abhängigkeit der K_m-Werte von der Polymerisationstemperatur bei Polystyrolen[1], [2]

Temperatur °C	$K_m \cdot 10^4$
20	1,18
60	0,79
100,5	0,57
132	0,51
220	0,43

[1] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **44**, 227 (1939).

[2] H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935); G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B **36**, 184 (1937).

Beim Polymethacrylsäureester ist die Beziehung zwischen Viscosität und Molekulargewicht eine völlig andere als beim Polystyrol. Bei ihm sind die K_m-Werte nicht von den Polymerisationsbedingungen, sondern nur vom Molekulargewicht abhängig, wie Tab. 2 zeigt. Nähme man an, daß bei streng linear gebauten Molekülen die Staudingersche Gleichung (1) gilt, so müßte man zur Erklärung des Befundes, daß die K_m-Werte mit wachsendem Molekulargewicht abnehmen, die weitere Annahme machen, daß mit wachsendem Molekulargewicht die Verzweigung systematisch zunähme, und zwar ganz unabhängig von den Polymerisationsbedingungen. Das wäre nur schwer vorstellbar, so daß ein linearer oder nur sehr schwach verzweigter Bau der Moleküle des Polymethacrylsäureesters mit den bisherigen Befunden am besten im Einklang steht.

Auch die Fällungsversuche geben eine Stütze für diese Auffassung. In einer früheren Arbeit[1]) wurde gezeigt, daß der Exponent von P in den Gleichungen (35) und (36) von 1 um so stärker abweicht, je mehr Möglichkeiten für die Moleküle bestehen, ihre Restvalenzen innermolekular abzusättigen, was bei Verzweigung oder starker Knäuelung eintreten kann. Die Nitrocellulose mit ihren streng linear gebauten Molekülen hat in Übereinstimmung hiermit sehr genau den Exponenten 1, während das Glykogen mit seinen wegen ihrer starken Verzweigung annähernd kugelförmigen Molekülen den erwarteten Exponenten $^2/_3$ besitzt, wie E. Husemann[2]) nachwies. Auch Stärke und Polystyrol, deren Moleküle verzweigt sind, haben einen niedrigeren Exponenten. Demgegenüber ist der Exponent des Polymethacrylsäureesters sehr nahe gleich 1, so daß man annehmen muß, daß dessen Moleküle wie die der Nitrocellulose unverzweigt sind.

Was die Frage der physikalischen Gestalt der Moleküle anbetrifft, also die Frage, ob sie geknäuelt oder vorwiegend gestreckt sind, so kann es auf Grund der Fällungsversuche als ausgeschlossen gelten, daß sie stark geknäuelt sind. Falls überhaupt eine Knäuelung vorliegt, so kann diese nur sehr locker sein, sonst müßte der Exponent von P in (35) merklich kleiner als 1 sein. Andrerseits wäre man versucht, aus der Gültigkeit der Gleichung (10) mit Kuhn zu schließen, daß die Mole-

[1]) G. V. Schulz u. B. Jirgensons, a. a. O.

[2]) E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] 158, 163 (1941), nachfolgende Abhandlung.

küle geknäuelt seien. Jedoch stecken in den hydrodynamischen Ableitungen von W. Kuhn[1]), Burgers[2]) u. a. einige Voraussetzungen, deren Zutreffen in makromolekularen Lösungen nicht ohne weiteres als gegeben angesehen werden kann; z. B. daß keine Gleitung stattfindet[3]) und daß die Gestalt der Moleküle nicht vom Geschwindigkeitsgefälle beeinflußt wird, so daß die sich auf Grund der Kuhnschen Knäuelungsstatistik ergebende Molekülgestalt gegenüber der Strömung starr ist. Man wird das Problem wohl erst dann endgültig lösen können, wenn noch direktere Methoden als bisher ausgearbeitet sein werden, mit denen die Gestalt der Moleküle ermittelt werden kann.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir verbindlichst der Förderungsgemeinschaft für die Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie und der Freiburger wissenschaftlichen Gesellschaft. Die I. G. Farbenindustrie (Werk Ludwigshafen) stellte uns freundlicherweise die Ausgangsstoffe zur Verfügung, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.

---

[1]) W. Kuhn, Z. physik. Chem. Abt. A **161**, 1 (1932); Kolloid-Z. **62**, 269 (1933); Angew. Chem. **49**, 858 (1936).

[2]) J. M. Burgers, Sec. Rep. Viscos. and Plasticity 113 (1938).

[3]) R. Signer, Helv. Chim. Acta **17**, 335 (1934).

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Molekulargewichtsbestimmungen an hydrolytisch abgebauten Glykogenen durch Fällungstitration[1])

Von **E. Husemann**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Februar 1941)

1. Einleitung

Das Glykogen ist das einzige bisher bekannte hochmolekulare Polysaccharid, dessen Makromoleküle Kugelgestalt besitzen. Seine Konstitution wurde von Staudinger und Husemann[2]) durch Kombination von osmotischen und viscosimetrischen Messungen und Endgruppenbestimmungen[3]) aufgeklärt, nachdem durch frühere Untersuchungen[4]) seine Zusammensetzung aus Glucose und die in der Hauptsache α-glucosidische Bindungsart der Grundmoleküle nachgewiesen worden war. Eine direkte Bestätigung des Strukturvorschlages gelang durch Sichtbarmachung der Moleküle von Glykogen und Jodbenzoylglykogen[5]) im Übermikroskop von Ruska und v. Borries[6]).

[1]) 267. Mitt. über makromolekulare Verbindungen; 266. Mitt. vorst.

[2]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

[3]) W. N. Haworth u. E. G. V. Percival, J. chem. Soc. (London) **1932**, 2277.

[4]) Z. Gatin-Gruzewska, Pflügers Archiv **102**, 569 (1904); W. N. Haworth, E. L. Hirst u. J. I. Webb, J. chem. Soc. (London) **1929**, 2479.

[5]) E. Husemann u. H. Ruska, J. prakt. Chem. [2] **156**, 1 (1940); Naturwiss. **28**, 534 (1940).

[6]) E. Ruska, Z. Physik **87**, 580 (1934); B. v. Borries u. E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemens-Werken **17**, 99 (1938); Naturwiss. **27**, 577 (1938).

Abgesehen von ihrer physiologischen Bedeutung als tierisches Reservepolysaccharid besitzen die Glykogene Bedeutung als Modellsubstanzen, insbesondere für physikalisch-chemische Messungen, wegen der sicher nachgewiesenen Kugelgestalt ihrer Makromoleküle, ihres zum Unterschied von Eiweißstoffen homöopolaren Charakters, sowie der Möglichkeit, durch Abbau eine polymerhomologe Reihe herzustellen.

Aus diesem Grund erscheint es wichtig, ihre Molekulargewichte auf eine einfache Art bestimmen zu können.

Viscositätsmessungen, durch die bei langgestreckten Makromolekülen unter Verwendung des Staudingerschen Viscositätsgesetzes[1]:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m . P \qquad (1)$$

Molekulargewichte schnell und einfach bestimmt werden können, sind bei Kugelmolekülen nicht anwendbar; denn diese folgen dem Einsteinschen[2] Viscositätsgesetz:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0{,}0025 . s, \qquad (2)$$

d. h. die Viscosität ist unabhängig von der Größe der gelösten Teilchen (vgl. Tab. 3).

Die Molekulargewichte der Glykogene können also nur durch osmotische Messungen oder durch Verwendung einer Ultrazentrifuge bestimmt werden.

Es war deshalb das Ziel der vorliegenden Arbeit, zu versuchen, die Molekulargewichte von Glykogenen durch Fällungstitration — Zugabe von Nichtlösungsmittel (Fällungsmittel) zur Lösung der Substanz bis zum Auftreten einer Trübung — in einfacher Weise zu bestimmen. Ferner sollte durch Vergleich der Ergebnisse mit Messungen an langgestreckten makromolekularen Verbindungen[3] die Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Molekülgestalt untersucht werden.

---

[1] H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer 1932, S. 41. $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$; c = Konz. in g/Liter; P = Polymerisationsgrad; K_m = experimentelle Konstante.

[2] A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911). s = spez. Gewicht der Substanz.

[3] G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. Abt. B 46, 105 (1940); G. V. Schulz u. A. Dinglinger, vorstehend.

2. Herstellung einer polymerhomologen Reihe von Glykogenen

Um die Abhängigkeit der Fällbarkeit vom Molekulargewicht untersuchen zu können, wurde aus dem Glykogen „reinst" von Merck durch Abbau mit 2 n-Salzsäure eine polymerhomologe Reihe hergestellt. Man ging dabei folgendermaßen vor: Je 10 g Glykogen wurden in 2 n-Salzsäure in der Kälte unter Schütteln gelöst und dann unter dauerndem Umschwenken in einem zum Sieden erhitzten Wasserbad verschieden lange belassen. Nach Ablauf der Zeit wurde 30 Sekunden unter fließendem Wasser gekühlt und in das etwa 20-fache Volumen Methanol unter Rühren eingegossen. Die ausgefallenen Substanzen wurden filtriert, mit Methanol und Äther bis zum Verschwinden der Chloridreaktion gewaschen und im Vakuum bei 30° getrocknet. Die so hergestellten Substanzen sind sehr uneinheitlich und zu den Untersuchungen ungeeignet. Sie wurden deshalb in drei oder vier Fraktionen geteilt. Man stellte zu diesem Zweck 3—5%-ige Lösungen in 0,1 n-$CaCl_2$-Lösung her, brachte in einen Thermostaten von 25° und versetzte mit Methanol bis zur bleibenden Trübung. Nach einigen Stunden dekantierte man von der abgesetzten 1. Fraktion, die verworfen wurde, ab, und fällte durch Methanolzusatz die Hauptmenge aus. Die so erhaltene Fraktion II, die nach dem Auflösen in Wasser und Ausfällen in Methanol etwa $^1/_3$ der Ausgangssubstanz betrug, wurde zu den Messungen verwendet, gelegentlich auch noch die Fraktion III. In der Tab. 1 sind die Herstellungsbedingungen der nach fallender Molekülgröße durchnumerierten Glykogene zusammengestellt.

Tabelle 1
Herstellungsbedingungen der Glykogene

Nr. des Präparates	Herstellungsbedingungen	Nr. der Fraktion
I	unabgebaut	Ia
II	1 Min. bei 100° in 2 n-HCl abgebaut	II
III	2 „	II
IV	2½ „	III
V	3 „	II
VI	3 „	III
VII	3½ „	II
VIII	4 „	II
IX	4½ „	II
X	5 „	II

3. Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen

Die Molekulargewichte sämtlicher Glykogene wurden durch osmotische Messungen in 0,1 n-$CaCl_2$-Lösung unter Verwendung der von G. V. Schulz[1]) konstruierten Osmometer bestimmt.

Tabelle 2

Osmotische Messungen an Glykogenen in 0,1 n-$CaCl_2$-Lösung

Nr. des Präparates	c	$p \cdot 10^5$	$p/c \cdot 10^3$	M	P
I	30	0,53	0,018	aus lim p/c	9500
	50	1,00	0,020	$= 0{,}016 \cdot 10^{-3}$	
	70	0,58	0,021	1 530 000	
II	30	0,82	0,027	aus p/c-Mittel	5700
	50	1,32	0,026	$= 0{,}0265 \cdot 10^{-3}$	
				930 000	
III	5	0.26	0,052	aus p/c-Mittel	2780
	10	0,58	0,058	$= 0{,}055 \cdot 10^{-3}$	
	20	1,10	0,055	450 000	
IV	5	0,47	0,094	aus p/c-Mittel	1630
	10	0,90	0,090	$= 0{,}093 \cdot 10^{-3}$	
	20	1,90	0,095	265 000	
V	5	0,60	0,120	aus p/c-Mittel	1240
	10	1,22	0,122	$= 0{,}12 \cdot 10^{-3}$	
	20	2,37	0,118	200 000	
VI	5	0,88	0,175	aus p/c-Mittel	850
	10	1,88	0,188	$= 0{,}182 \cdot 10^{-3}$	
	20	3,64	0,182	135 000	
VII	5	1,12	0,224	aus p/c-Mittel	680
	10	2,15	0,215	$= 0{,}225 \cdot 10^{-3}$	
	20	4,70	0,235	110 000	
VIII	2,5	1,15	0,46	aus p/c-Mittel	320
	5	2,35	0,47	$= 0{,}47 \cdot 10^{-3}$	
	10	4,80	0,48	52 000	
IX	2,5	1,65	0,66	aus p/c-Mittel	228
	5	3,52	0,71	$= 0{,}67 \cdot 10^{-3}$	
	10	6,93	0,69	37 000	
X	5	6,10	1,22	aus p/c-Mittel	125
	10	12,0	1,20	$= 1{,}20 \cdot 10^{-3}$	
	20	23,5	1,18	20 300	

Wie bereits früher[2]) festgestellt, gehorchen die Lösungen dem van't Hoffschen Gesetz:

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 317 (1936).

[2]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

$$M = \frac{R\,T\,c}{p} \tag{3}$$

M = Molekulargewicht, T = abs. Temperatur, R = Gaskonstante, c = Konz. in g/Liter und p = osmotischer Druck in Atm.

Die Messungen sind in der Tab. 2 zusammengestellt. Die Molekulargewichte sind aus den gemittelten p/c-Werten berechnet.

4. Viscositätsmessungen

Um zu prüfen, ob die Molekülgestalt bei allen Produkten die gleiche ist, ob also wirklich eine polymerhomologe Reihe vorliegt, wurden $1\,\%$-ige Lösungen der Glykogene bei 20° im Ostwald-Viscosimeter gemessen (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3

Viscositätsmessungen an hydrolytisch abgebauten Glykogenen in 0,1-n-$CaCl_2$-Lösung. (c = 10 g pro Liter, 20° C)

Nr. des Präparates	Mol.-Gew. osmot.	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp} \cdot s}{c}$ [1]
I	1 530 000	1,078	0,0078	0,012
II	930 000	1,081	0,0081	0,012
III	450 000	1,085	0,0085	0,013
IV	265 000	1,081	0,0081	0,012
V	200 000	1,083	0,0083	0,012
VI	135 000	1,088	0,0088	0,013
VII	110 000	1,081	0,0081	0,012
VIII	52 000	1,086	0,0086	0,013
IX	37 000	1,082	0,0082	0,012
X	20 300	1,081	0,0081	0,012

Aus der Tab. 3 geht hervor, daß die η_{sp}/c-Werte innerhalb der Fehlergrenze konstant sind. Da die Molekulargewichte sich wie 75 : 1 verhalten, wird das Einsteinsche Viscositätsgesetz (2) durch diese Messungen in einem großen Bereich bestätigt. Die Konstante ist 5-mal höher als der theoretische Wert 0,0025. Diese Abweichung ist einerseits bedingt durch die Solvatation, durch die das Volumen der gelösten Substanz vergrößert wird, und andererseits durch den lockeren Bau der Moleküle[2]. Daß die letzte Annahme zutrifft, geht u. a. daraus hervor, daß Jod-

[1] s = spez. Gewicht der Glykogene 1,55.

[2] E. Husemann u. H. Ruska, J. prakt. Chem. [2] **156**, 1 (1940).

benzoylglykogene, bei denen die Hohlräume zum Teil ausgefüllt sind, η_{sp}/c-Werte von nur 0,008 besitzen[1]).

5. Fällungstitrationen

Die Möglichkeit, durch Fällungstitrationen Molekulargewichtsbestimmungen ausführen zu können, beruht darauf, daß innerhalb einer polymerhomologen Reihe die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt[2]). Es werden also zur Ausfällung der Substanz um so kleinere Fällungsmittelmengen benötigt, je höher das Molekulargewicht ist, wie Staudinger und Heuer[3]) an Polystyrolen und G. V. Schulz und B. Jirgensons[4]) an Nitrocellulosen, Stärkeacetaten und Polymethacrylestern zeigten.

Die Fällbarkeit wird bei den Titrationen gemessen durch das Fällungsmittelvolumen, das man zur Lösung der Substanz hinzufügen muß, um eine schwache Trübung hervorzurufen.

Bei der Untersuchung der Glykogene ging man folgendermaßen vor: Man stellte jeweils 1%-ige Lösungen der Glykogene in destilliertem Wasser in 10 ccm-Meßkölbchen her, pipettierte je 5 ccm in ein mit Schliff versehenes Erlenmeyerkölbchen und versetzte unter Umschwenken mit Methanol (Merck) bis zur beginnenden Trübung. Da die Löslichkeit sehr temperaturabhängig ist, wurden die Kölbchen in einem Thermostaten auf 25° gebracht und unter Einhaltung der Temperatur bis zum Trübungspunkt titriert. Um die Konzentrationsabhängigkeit der Fällbarkeit zu bestimmen, füllte man die Meßkölbchen jeweils nach Entnahme der 5 ccm mit destilliertem Wasser mit der gleichen Pipette auf, mischte durch und titrierte erneut 5 ccm der nun 0,5%-igen Lösung. Man erhielt so Konzentrationsreihen von 1% – 0,0313%.

Zwei Glykogene wurden bei 35° titriert, um die Temperaturabhängigkeit der Fällbarkeit zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in den Tab. 4 und 5 und den Abb. 1 und 3 zusammengestellt.

---

[1]) E. Husemann u. H. Ruska, Naturwiss. 28, 534 (1940).

[2]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 3019 (1926).

[3]) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A 171, 129 (1934).

[4]) G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. Abt. B 46, 105 (1940).

Tabelle 4

Fällungstitrationen von Glykogenen bei 25° C
(Lösungsmittel = Dest. Wasser, Fällungsmittel = Methanol „Merck")

Nr. des Präparates	Polym.-Grad osmot.	ccm Methanol auf 5 ccm Lsg.	c_{Anfang}	γ^*	$c_{Trübung}$
III	2780	2,84	10	0,363	6,38
		2,98	5,0	0,374	3,13
		3,12	2,5	0,383	1,54
		3,22	1,25	0,392	0,76
		3,33	0,625	0,400	0,376
		3,51	0,313	0,412	0,184
IV	1630	2,97	10,0	0,373	6,28
		3,10	5,0	0,383	3,09
		3,25	2,5	0,394	1,51
		3,38	1,25	0,403	0,764
		3,53	0,625	0,413	0,367
		3,65	0,313	0,422	0,181
V	1240	3,05	10,0	0,379	6,20
		3,20	5,0	0,390	3,05
		3,33	2,5	0,400	1,50
		3,45	1,25	0,408	0,74
		3,63	0,625	0,421	0,363
		3,86	0,313	0,436	0,178
VI	850	3,31	10,0	0,398	6,02
		3,39	5,0	0,405	2,98
		3,58	2,5	0,417	1,46
		3,73	1,25	0,428	0,698
		3,95	0,625	0,441	0,350
		4,20	0,313	0,457	0,171
VII	680	3,39	10,0	0,398	5,96
		3,52	5,0	0,412	2,93
		3,73	2,5	0,427	1,43
		3,94	1,25	0,441	0,70
		4,18	0,625	0,455	0,341
		4,29	0,313	0,471	0,168
VIII	320	3,95	10,0	0,441	5,59
		4,16	5,0	0,454	2,73
		4,38	2,5	0,467	1,33
		4,80	1,25	0,490	0,638
		4,95	0,625	0,498	0,318
		5,30	0,313	0,515	0,152
IX	228	4,20	10,0	0,457	5,44
		4,47	5,0	0,472	2,64
		4,72	2,5	0,485	1,29
		5,08	1,25	0,503	0,65
		5,45	0,625	0,521	0,298
		5,78	0,313	0,536	0,144

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Nr. des Präparates	Polym.-Grad osmot.	ccm Methanol auf 5 ccm Lsg.	c_{Anfang}	γ^*	$c_{Trübung}$
X	125	5,47	10,0	0,522	4,77
		5,70	5,0	0,533	2,33
		5,98	2,5	0,547	1,14
		6,42	1,25	0,562	0,547
		6,90	0,625	0,580	0,263
		7,35	0,313	0,595	0,127

Die Buchstaben der Tabelle haben folgende Bedeutung: c_{Anfang} = Konz. des Glykogens vor der Titration; $c_{Trübung}$ = Konz. am Trübungspunkt in g/Liter; γ^* = Quotient aus der Methanolmenge am Trübungspunkt und dem Gesamtvolumen.

Tabelle 5

Fällungstitrationen von Glykogenen bei 35°

Nr. des Präparates	Polym.-Grad osmot.	ccm Methanol auf 5 ccm Lösung	c_{Anfang}	γ^*	$c_{Trübung}$	$\frac{\gamma^*\ 35°}{\gamma^*\ 25°}$
III	2780	3,80	10,0	0,431	5,68	1,18
		3,90	5,0	0,438	2,81	1,17
		4,01	2,5	0,445	1,39	1,16
		4,13	1,25	0,453	0,684	1,16
		4,27	0,625	0,461	0,338	1,15
		4,45	0,313	0,471	0,166	1,14
IX	228	5,25	10,0	0,511	4,88	1,12
		5,42	5,0	0,520	2,40	1,10
		5,65	2,5	0,530	1,17	1,09
		5,92	1,25	0,542	0,570	1,08
		6,40	0,625	0,561	0,275	1,08
		6,86	0,313	0,578	0,132	1,08

Die Titrationen sind sehr gut reproduzierbar, die Schwankung beträgt höchstens $\pm 1\%$ der Fällungsmittelmenge. Durch graphische Interpolation innerhalb einer Konzentrationsreihe (vgl. Abb. 3) läßt sich die Genauigkeit noch steigern. Der Substanzverbrauch ist sehr gering. Es werden zu einer Meßreihe nur 0,1 g benötigt.

6. Diskussion der Ergebnisse

a) Verwendbarkeit der Methode zu Molekulargewichtsbestimmungen

Wie aus den Daten der Tab. 4 und besonders übersichtlich aus der Abb. 1 hervorgeht, in der die Fällungsmittelmengen

bei 0,5%-igen Lösungen gegen den Log. des Molekulargewichtes aufgetragen sind, nehmen die Methanolmengen bei einer Verminderung des Molekulargewichtes von 450000 auf 20000 von 2,98 auf 5,7 ccm zu. In diesem Bereich lassen sich also Bestimmungen ausführen. Bei noch höhermolekularen

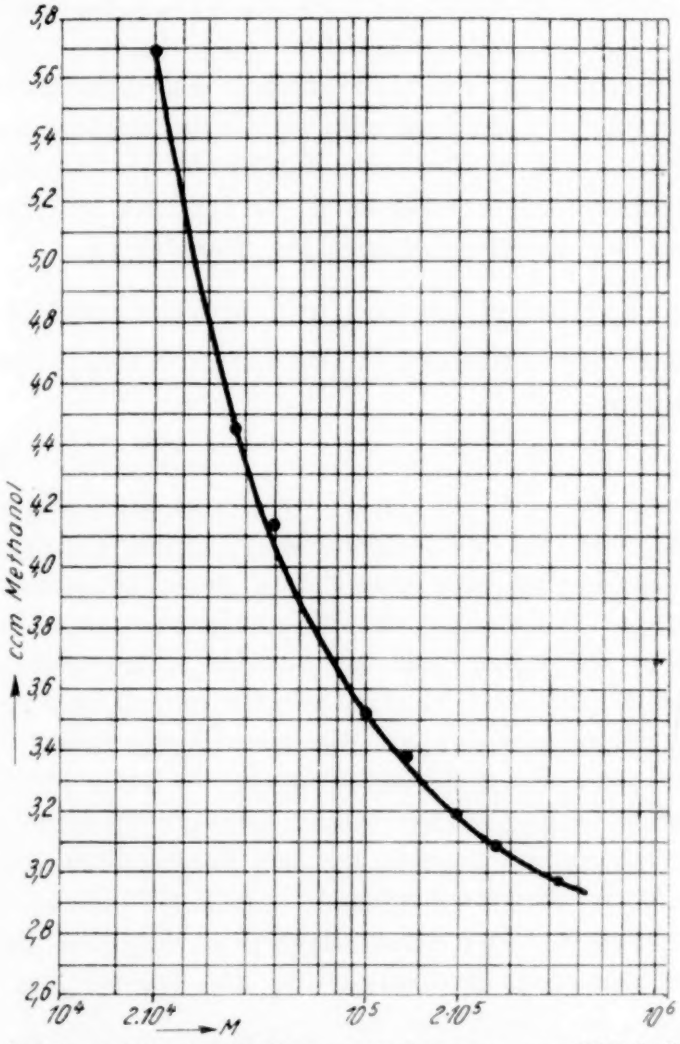


Abb. 1. Abhängigkeit der Fällungsmittelmengen vom Molekulargewicht

Glykogenen werden die Differenzen zu klein, außerdem besitzen die Lösungen eine Eigentrübung, durch die der Endpunkt unscharf wird. Die Genauigkeit der Bestimmung nimmt mit steigendem Polymerisationsgrad ab; sie beträgt bei dem höchstmolekularen Produkt etwa $\pm 10\%$, während bei den stark abgebauten Produkten die Fehlergrenze niedriger liegt.

Die Polymolekularität der Substanzen wirkt sich störend auf die Messungen aus, da wegen der geringen Konzentrationsabhängigkeit der Fällbarkeit höhermolekulare Anteile selbst in kleiner Konzentration früher ausfallen und den Endpunkt unscharf werden lassen. Es können deshalb nur fraktionierte Substanzen zu den Fällungstitrationen verwendet werden.

Aus den Versuchen bei 35° geht hervor, daß durch Temperaturerhöhung die Löslichkeit des höhermolekularen Produktes stärker beeinflußt wird als die des niedermolekularen. (Vgl. Tab. 5 letzte Spalte.) Da hierdurch die Differenzen der Fällungsmittelmengen verkleinert werden, ist es günstig, die Messungen bei niederer Temperatur auszuführen.

b) Fällungstitration und Molekülgestalt

Nach G. V. Schulz und B. Jirgensons[1]) erhält man gemäß der Gleichung:

$$\gamma^* = \alpha + \frac{\beta}{P^m} \qquad (m = 1 \text{ bzw. } {}^2/_3) \tag{4}$$

eine Gerade mit der Neigung β, wenn man die Fällungsmittelkonzentrationen am Fällungspunkt (γ^*) gegen den reziproken Polymerisationsgrad oder eine Potenz desselben aufträgt. Der Wert von m hängt von der Molekülgestalt ab. Bei langgestreckten Molekülen, wie sie in den Nitrocellulosen vorhanden sind, ist $m = 1$, da hier alle Grundmoleküle gleichartig mit dem Lösungsmittel in Wechselwirkung treten können. Tritt eine gegenseitige Absättigung ein, so ist m kleiner als 1. In Übereinstimmung damit lassen sich die Meßergebnisse an den verzweigten Stärkeacetaten und Polystyrolen am besten mit $m = {}^2/_3$ in Einklang bringen; jedoch ist eine exakte Entscheidung zwischen den Exponenten nicht möglich. Bei Kugelmolekülen soll nach Brönsted[2]) m den Wert ${}^2/_3$ annehmen, da hier nur die Oberfläche wirksam ist.

Die Gültigkeit dieser Beziehung läßt sich bei den Glykogenen nachprüfen. Trägt man die γ^*-Werte gemäß Gleichung (4) gegen den reziproken Polymerisationsgrad auf, so erhält man zum Unterschied von den bisher untersuchten Substanzen eine deutlich gekrümmte Kurve (I). Man erhält dagegen Geraden,

[1]) G. V. Schulz u. B. Jirgensons, a. a. O.
[2]) J. N. Brönsted, C. R. Trav. Lab. Carlsberg **22**, Sörensen-Festband 99 (1938).

wenn man γ^* gegen $1/P^{2/3}$ (Kurve II) bzw. gegen $1/\sqrt{P}$ aufträgt (Kurve III). Eine Entscheidung zwischen den beiden Exponenten ist nicht möglich, da die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze liegen. In der Tab. 6 sind die Werte, aus denen die Kurven erhalten wurden, zusammengestellt.

Tabelle 6

Die Einzelwerte für $\frac{1}{P}$, $\frac{1}{P^{2/3}}$ und $\frac{1}{\sqrt{P}}$ der Abb. 2.

P	$\frac{1}{P} \cdot 10^2$	$\frac{1}{P^{2/3}}$	$\frac{1}{\sqrt{P}} \cdot 10$	γ^* (0,5 %)
2780	0,0036	0,051	0,190	0,374
1630	0,061	0,072	0,247	0,383
1240	0,081	0,087	0,284	0,390
850	0,118	0,111	0,342	0,405
680	0,147	0,129	0,383	0,412
320	0,308	0,212	0,556	0,454
228	0,439	0,267	0,662	0,472
125	0,800	0,400	0,894	0,533

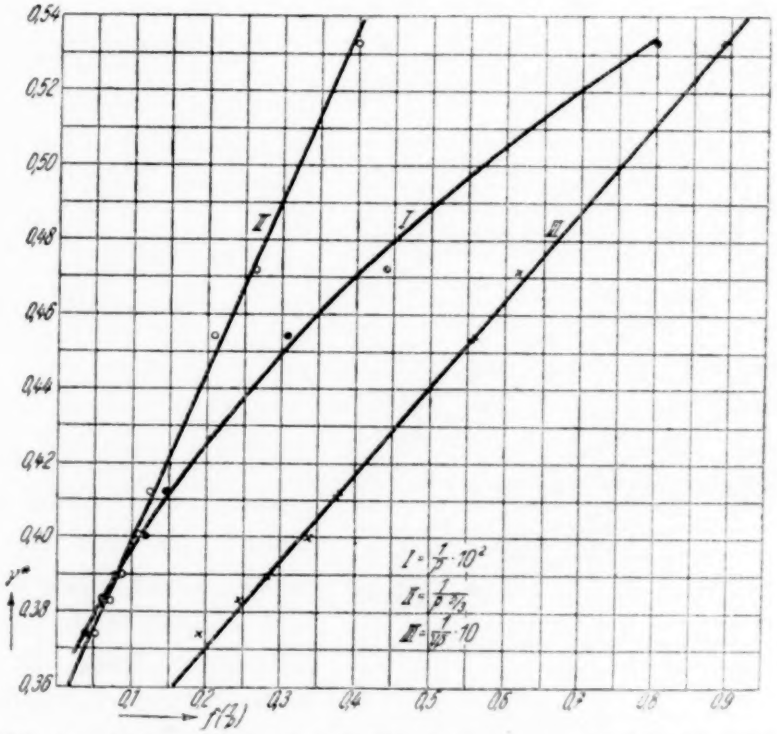


Abb. 2. Abhängigkeit der Fällbarkeit γ^* vom Molekulargewicht

Die Gleichung (4) läßt sich durch Auflösung nach P zu Molekulargewichtsbestimmungen verwenden, wenn die Kon-

stanten α und β bekannt sind. β ist die Neigung von Kurve II, α der Ordinatenabschnitt.

(5) $$P = \left(\frac{\beta}{\gamma^* - \alpha}\right)^{3/2}$$

Die Übereinstimmung zwischen osmotisch bestimmten und nach Gleichung (5) berechneten Polymerisationsgraden ist sehr gut, wie die Tab. 7 zeigt. Die größte Abweichung beträgt $-10\,\%$.

Tabelle 7

Vergleich der osmotisch bestimmten und nach Gleichung (5) berechneten Polymerisationsgrade. ($\alpha = 0{,}350$, $\beta = 21{,}3$)

Nr. des Präparates	Polym.-Grad osmot.	γ^*	P nach Gleichung (5)	Abweichung in %
III	2780	0,374	2650	− 4,7
IV	1630	0,383	1650	+ 1,1
V	1240	0,390	1240	± 0
VI	850	0,405	780	− 8,3
VII	680	0,412	640	− 5,9
VIII	320	0,454	290	−10
IX	228	0,472	230	+ 0,9
X	125	0,533	124	− 0,8

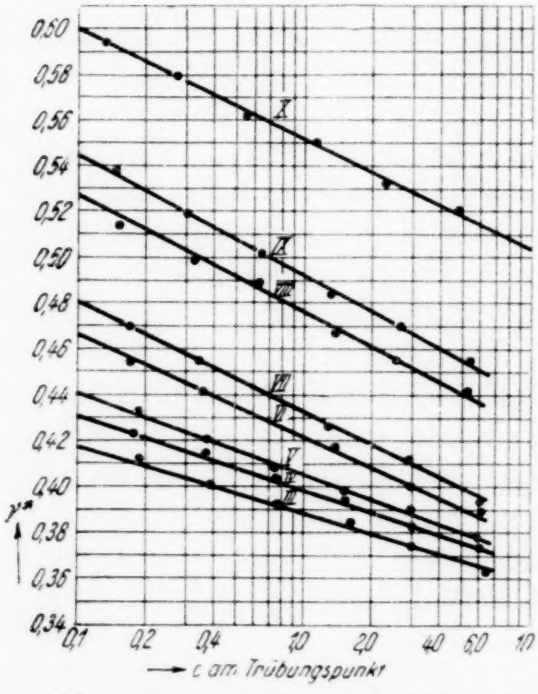


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Fällbarkeit

Die Konzentrationsabhängigkeit der Fällbarkeit ist ebenfalls von der Molekülgestalt abhängig, wie G. V. Schulz und B. Jirgensons[1]) zeigten. Während bei Nitrocellulosen die Neigungen der Geraden, die man erhält, wenn man γ^* gegen $\log . c_{\text{Trübung}}$ aufträgt, den Polymerisationsgraden proportional sind, ändern sie sich bei den verzweigten Stärkeacetaten und Polystyrolen in viel geringerem Maße. Bei den kugelförmigen Glykogenen sind die Geraden nahezu parallel, wie Abb. 3 zeigt.

[1]) G. V. Schulz u. B. Jirgensons, a. a. O.

Durch die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Fällbarkeit erhält man also ebenfalls Aufschluß über die Gestalt der Moleküle. Bei der Bedeutung, die diese Größe für die Eigenschaften makromolekularer Verbindungen besitzt[1]), ist jede unabhängige Methode, durch die man sie bestimmen kann, von Wichtigkeit.

Zusammenfassung

An einer polymerhomologen Reihe hydrolytisch abgebauter Glykogene, deren Molekulargewichte osmotisch bestimmt worden waren, wurden Fällungstitrationen — Zugabe von Fällungsmittel zur Lösung bis zum Trübungspunkt — in verschiedenen Konzentrationen und zum Teil bei 2 Temperaturen ausgeführt.

Es ergab sich, daß aus der Abhängigkeit der Fällbarkeit γ vom Polymerisationsgrad Molekulargewichte bis zu 500000 bestimmt werden können.

Die Fällbarkeit — Gehalt der Lösung an Fällungsmittel am Trübungspunkt — nimmt wegen der Kugelgestalt der Glykogenmoleküle linear mit $1/P^{2/3}$ zu, zum Unterschied von den langgestreckten Nitrocellulosen, bei denen eine Proportionalität mit $1/P$ besteht.

Innerhalb einer Konzentrationsreihe von 1 — 0,03 % nimmt die Fällbarkeit um etwa 15 % zu. Diese Konzentrationsabhängigkeit ist bei Glykogenen nahezu unabhängig vom Polymerisationsgrad, während sie bei Nitrocellulosen dieser Größe umgekehrt proportional ist.

Da die Makromoleküle der Glykogene kugelförmig und die der Nitrocellulosen langgestreckt gebaut sind, ergibt sich, daß man aus dem unterschiedlichen Verhalten von Substanzen bei Fällungstitrationen Aufschluß über die Molekülgestalt bekommen kann.

[1]) Vgl. H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, Verlag Vieweg, 1940, S. 151.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg/Br.

Löslichkeit von Silberchlorid in Salzsäure

(Beitrag zur Kenntnis der Komplexsalze)

Von **W. Erber** und **A. Schühly**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Februar 1941)

AgCl löst sich in starker HCl recht merklich unter Komplexbildung. Diese Tatsache ist schon seit langem bekannt, doch findet man im Schrifttum außer den alten Angaben von Reinsch[1]) und Pierre[2]) genaue Werte nur für verdünntere Lösungen bei Whitby[3]), Forbes[4]), Dede und Walther[5]), Pinkus und Timmermanns[6]).

Die Geschwindigkeit der Auflösung wurde gemessen, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird. Die Deutung dieser Geschwindigkeitsmessungen erfordert die Kenntnis der Löslichkeit auch bei höheren Konzentrationen, sowie ihres Temperaturkoeffizienten. Wir maßen daher die Löslichkeit von AgCl in HCl in dem uns interessierenden Konzentrationsbereich zwischen 5n- und 12,5n-HCl in 2 Reihen bei 25° und 0° durch.

Prinzip der Messungen: HCl_{aq} wurde mit AgCl gesättigt. Nach der Trennung vom Bodenkörper wurde in der gesättigten Lösung AgCl und HCl analytisch bestimmt. Außerdem wurde bei jedem Versuch die Dichte der gesättigten Lösung

---

[1]) J. prakt. Chem. [1] **13**, 133 (1838).
[2]) Compt. rend. **73**, 1090 (1871).
[3]) Z. anorg. Chem. **67**, 107 (1910) bis 3 n-HCl.
[4]) J. Amer. chem. Soc. **33**, 1946 (1911) bis 5,5 n-HCl.
[5]) Z. anorg. allg. Chem. **163**, 185 (1927) bis 5 n-HCl.
[6]) Bull. Soc. chim. Belg. **46**, 46 bis 1 n-HCl; C.Bl. **1937**, II. 28.

gemessen, um die bei der Analyse gewonnenen Zahlen auf die Volumeinheit umrechnen zu können.

Ausführung: In gelbe Glasröhrchen füllten wir eine ausreichende Menge AgCl, das durch Fällen, Trocknen und Pulvern erhalten wurde, sowie etwa 10 ccm einer der 6 zuvor hergestellten Stammlösungen bekannter Dichte. Bei der 25°-Serie wurden die abgeschmolzenen Röhrchen im Thermostaten bei 25,0°, bei der 0°-Serie in einer eisgefüllten Thermosflasche geschüttelt. Wie Vorversuche ergaben, genügt eine Schütteldauer von 60 Stunden reichlich. Nach Absprengen des oberen Teiles des Röhrchens saugten wir mittels eines Capillarhebers die gesättigte, gelbe Komplexlösung von dem grobkrystallin gewordenen Bodenkörper über eine temperierte kleine Glasfritte ab[1]), und zwar a) in ein Pyknometer[2]), b) in ein Wägeglas zur Analyse. Durch Verdünnen wurde die Hauptmenge des gelösten AgCl abgeschieden und durch Erwärmen nach Zusatz von Na_2SO_4 ausgeflockt. Der Niederschlag wurde auf einer kleiner Glasfritte gesammelt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und gewogen. Den kleinen, in der stark verd. Endsäure — ihre Konzentration betrug zwischen 0,5 n- und 0,8 n-HCl — noch gelösten Rest ermittelten wir aus den Werten von Forbes a. a. O. und setzten ihn in Rechnung. Im Filtrat titrierten wir die Salzsäure mit 1,000 n-NaOH gegen Methylrot (geeichte Vollringbürette).

Genauigkeit: Der Wägefehler war etwa $\pm 0{,}2\,\%$, desgleichen der Fehler der Titration und der Dichtebestimmung. Die Abweichung bei wiederholten Messungen der Sättigungskonzentration betrug $1—2\,\%$.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und Abb. 2 zusammengestellt und mit den nötigen Erläuterungen versehen.

In der Abb. 2 sind die Messungen von Forbes mit eingetragen, an die sich die unsrigen befriedigend anschließen.

---

[1]) Nach Blindversuchen mit Ag-freier HCl blieb die Konzentrationsänderung durch Verdunstung innerhalb der Meßgenauigkeit.

[2]) Um die Verdunstung möglichst einzuschränken, wurde nebenstehende Form gewählt, die sich sehr gut bewährte. Das Pyknometer faßte 4,8537 g H_2O bei 25,0°.

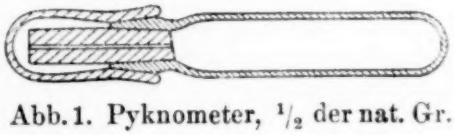


Abb. 1. Pyknometer, $^1/_2$ der nat. Gr.

Tabelle 1

Vers.-Nr.	Temp. in °	Dichte	m_{AgCl} (m val/L.)	m_{HCl} (val/Liter)	Mol-%		
					AgCl	HCl	H_2O
17	25	1,1893	31,21	12,11	0,0584	22,67	77,27
18	25	1,1901	30,91	12,15	0,0579	22,74	77,20
3	25	1,1726	29,64	10,75	0,0550	19,95	79,99
4	25	1,1730	30,49	10,94	0,0555	20,37	79,57
5	25	1,1616	27,27	10,20	0,0507	18,94	81,01
6	25	1,1397	19,70	8,76	0,0364	16,17	83,79
7	25	1,1157	11,39	7,26	0,0209	13,34	86,64
8	25	1,1029	8,11	6,47	0,0149	11,86	88,13
9	25	1,1033	7,81	6,46	0,0143	11,83	88,16
20	0	1,1914	21,91	12,55	0,0412	23,61	76,35
10	0	1,1911	21,69	12,19	0,0405	22,80	77,16
11	0	1,1909	22,37	12,06	0,0417	22,51	77,45
12	0	1,1714	21,59	10,90	0,0402	20,29	79,67
13	0	1,1606	19,49	10,20	0,0362	18,95	81,01
14	0	1,1393	14,66	8,78	0,0271	16,21	83,76
15	0	1,1149	8,07	7,23	0,0148	13,29	86,70
16	0	1,1026	5,63	6,48	0,0103	11,89	88,10

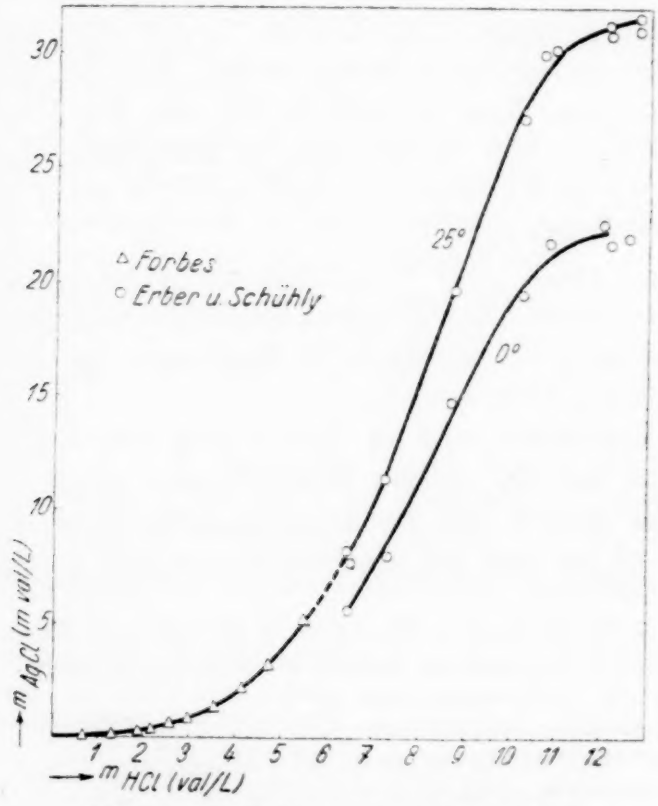


Abb. 2. Löslichkeit von AgCl in HCl

Die erhaltenen Zahlen genügen für den eingangs erwähnten Zweck. Darüber hinaus lassen sie noch einige Auswertungen zu:

a) Volumen

Die gemessenen Dichten sind durchwegs kleiner als die additiv berechneten, und zwar um so mehr, je höher die Konzentration ist; d. h. das partielle molare Volumen des AgCl ist größer als dessen Molvolumen im festen Zustand („Sperrigkeit" der Komplexmolekeln). Druckerhöhung muß daher eine Verminderung der Löslichkeit bewirken. Die Unterschiede in den Dichten sind aber zu gering, um eine genaue Berechnung zu ermöglichen.

b) Komplexzusammensetzung und Beständigkeit

Nach den bisherigen Erfahrungen bildet das Silber in der Hauptsache nur einkernige Komplexe, vgl. u. a. Hellwig[1]), Randall und Halford[2]), Bodländer[3]).

Es liegt nahe, aus der Konzentrationsabhängigkeit der Löslichkeit auf die Zusammensetzung zu schließen. Dies wurde vielfach versucht (Hellwig a. a. O., Forbes a. a. O.), ohne daß sich ein einheitliches Bild ergab. Forbes liest aus seinen Versuchen, je nachdem ob die Konzentration des gelösten Ag der 2., 3. oder 4. Potenz der Cl-Ionen proportional ist, streng getrennte Beständigkeitsgebiete der Komplexe $[AgCl_3]^{2-}$, $[AgCl_4]^{3-}$ und sogar $[AgCl_5]^{4-}$ heraus.

Wenn man log m_{Ag} gegen log m_{HCl} aufträgt, erscheinen diese Potenzen als Neigungskoeffizienten der Kurve. Auch in dieser logarithmischen Darstellung schließen sich unsere Versuche an die Forbesschen an. Im Konz.-Gebiet zwischen 3n und 10n ist m_{Ag} etwa prop. m^3_{HCl}. Das Ion $[AgCl_4]^{3-}$ dürfte hier überwiegen.

Es ist jedoch wahrscheinlicher und auch mit den Forbesschen Zahlen verträglicher, daß jeweils, besonders aber bei HCl-Konzentrationen von 3n abwärts, mehrere Komplexe nebeneinander bestehen, deren Mengenverhältnisse von der Cl'-Konz. abhängen (vgl. die Feststellungen von Bodländer und Storbeck[4]) für die Cu–CN-Komplexe).

---

[1]) Z. anorg. Chem. **25**, 157 (1900).
[2]) J. Amer. chem. Soc. **52**, 178 (1930).
[3]) Z. anorg. Chem. **39**, 197 (1904).
[4]) Z. anorg. Chem. **31**, 1, 458 (1902).

Wenn wir uns auch im folgenden mit einer Überschlagsrechnung über die Beständigkeit begnügen werden, seien doch zuvor die Grundlagen einer genaueren Behandlung des Problems dargelegt. Für die Bildung jeder Komplexgattung nach dem Schema

$$(1) \qquad AgCl + n\,Cl' = [AgCl_{n+1}]^{n-} = \mathfrak{K}_n$$

gilt die Reaktionsisotherme

$$(2) \qquad K_n = \frac{a_{\mathfrak{K}_n}}{a^n_{Cl'}} = \frac{\gamma_{\mathfrak{K}_n} \cdot m_{\mathfrak{K}_n}}{\gamma^n_{Cl'} \cdot m^n_{Cl'}},$$

worin in bekannter Weise a die Aktivität, m die Molarität und γ den Aktivitätskoeffizienten bedeutet; $\mathfrak{K}_n$ ist die Abkürzung für das Komplexion. Die Konstante K_n läßt sich aus der Stabilitätskonstante des Komplexes $K_{st} = \frac{a_{\mathfrak{K}_n}}{a_{Ag} \cdot a^{n+1}_{Cl'}}$ und dem Löslichkeitsprodukt $L = a_{Ag'} \cdot a_{Cl'}$ zusammensetzen: $K_n = L \cdot K_{st}$.

Wir betrachten nur die wahrscheinlichsten[1]) Komplexe $[AgCl_2]^-$, $[AgCl_3]^{2-}$ und $[AgCl_4]^{3-}$. Es läßt sich leicht einsehen, daß in ein und derselben Lösung die Beziehung

$$(3) \qquad a_{[AgCl_4]^{3-}} : a_{[AgCl_3]^{2-}} : a_{[AgCl^2]^-} = K_3 a^2_{Cl'} : K_2 a_{Cl'} : K_1$$

gilt, wonach bei höheren Cl'-Gehalten der Anteil der höheren Komplexe relativ zunehmen muß. Nach der Beziehung (3) können die Gleichgewichte bei allen Konzentrationen berechnet werden, falls keine neuen Ionengattungen auftreten. Die Zahl der Unbekannten ist aber zu groß[2]), als daß Löslichkeitsbestimmungen allein die Gleichgewichtsverhältnisse klären könnten. Beschränken wir uns auf die ungefähre Kenntnis des Spaltungsgrades, der bereits ein gutes Bild der Gleichgewichtslage gibt, dann sind quantitative Aussagen möglich.

Der Spaltungsgrad (Zerfallsgrad) α ist definiert als der Quotient der Konzentration der freien Ag-Ionen durch die Summe des freien und des komplex gelösten Silbers:

$$\alpha = \frac{m_{Ag'}}{m_{Ag,\ komplex\ gelöst} + m_{Ag'}}.$$

---

[1]) Die Anwesenheit der ungespaltenen komplexen Säuren H_nAgCl_{n+1} können wir außer Betracht lassen. Wäre ihre Konzentration merklich, dann müßte die Löslichkeit des AgCl in HCl_{aq} wegen der Zurückdrängung der Dissoziation höher sein als in gleichkonzentrierten Lösungen der Metallchloride; sie ist aber deutlich niedriger, vgl. Forbes, a. a. O.

[2]) Die Aktivitätskoeffizienten sind gleichfalls unbekannt.

Der Nenner ist die Konzentration des gesamten gelösten Silbers und ist analytisch bestimmbar. Schwieriger ist die Ermittlung der $Ag^{\cdot}$-Konzentration im Zähler. Wir bedienen uns der EMK-Messungen von Haß und Jellinek[1]), die die Aktivität des $Ag^{\cdot}$ in Chloridlösungen bis 4n, ferner die Aktivitätskoeffizienten des Cl' und der zugehörigen Kationen liefern. Leider fehlen Bestimmungen der Aktivität des $Ag^{\cdot}$ in HCl-Lösungen höherer Konzentration. Wir sind daher auf Schätzungen angewiesen und setzen, teils in Analogie zu den Zahlen von Haß und Jellinek, für die höchste, von den Autoren benutzte Konzentration ($m_{HCl} = 4$) die Werte:

$$\gamma_{Cl'} = 0{,}55, \qquad a_{Ag^{\cdot}} = 1{,}0 \cdot 10^{-10}, \qquad \gamma_{Ag^{\cdot}} = 1,$$

daher

$$m_{Ag^{\cdot}} = 1{,}0 \cdot 10^{-10}.$$

$m_{Ag.\,gesamt}$ entnehmen wir aus der Forbesschen Kurve (vgl. Abb. 2); für 4n-HCl ist die Löslichkeit von AgCl gleich $2 \cdot 10^{-3}$.

In einer 4n-Cl'-Lösung ist der Spaltungsgrad des Ag-Komplexes mithin gegeben durch

$$\alpha = \frac{10^{-10}}{2^{\cdot} \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-8}.$$

Diese Berechnung des Spaltungsgrades für eine bestimmte Cl'-Konzentration ist unabhängig von der Anzahl und Konstitution der Komplexe. Beim Übergang zu anderen Cl'-Konzentrationen kommen wir ohne die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten K_3, K_2 und K_1 oder weitere EMK-Messungen nicht aus. Beides steht uns nicht zur Verfügung, so daß wir eine Annahme treffen müssen. Wir haben gesehen, daß im Gebiet der hohen Konzentrationen (3n bis 10n) die Ionengattung $AgCl_4'''$ wahrscheinlich vorherrscht. Der Ausdruck für die Spaltungskonstante lautet dann:

$$K_{sp} = \frac{a_{Ag^{\cdot}} \cdot a_{Cl'}^4}{a_{[AgCl_4]^{3-}}}$$

und in Zahlen für die oben herangezogene Konzentration $m_{Cl'} = 4$[2]):

$$K_{sp} = \frac{10^{-10} \cdot 0{,}55^4 \cdot 4^4}{2 \cdot 10^{-3}} = 1{,}2 \cdot 10^{-6}.$$

[1] Z. physik. Chem. Abt. A, **162**, 153 (1932).

[2]) Der Aktivitätskoeffizien des Komplexes wird mangels näherer Anhaltspunkte gleich 1 gesetzt.

Die Stabilitätskonstante ist gleich dem Kehrwert der Spaltungskonstante:

$$K_{st} = 0{,}8 \cdot 10^{6} \quad [1,2]),$$

die freie Bildungsenergie berechnet sich daraus zu $\Delta F^0 = 8$ kcal.

Zum Vergleich seien die Stabilitätskonstanten einiger Silberkomplexe angeführt:

$[AgCl_2]^-$ $[AgCl_3]^{2-}$ $[AgCl_4]^{3-}$	$K_{st} \sim 10^6$	
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$K_{st} \sim 1{,}4 \cdot 10^7$	Randall u. Halford, a. a. O.
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$K_{st} \sim 1{,}0 \cdot 10^{13}$	Bodländer, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3933 (1903).
$[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$	$K_{st} \sim 3{,}5 \cdot 10^{13}$	
$[Ag(CN)_2]^-$	$K_{st} \sim 0{,}1 \cdot 10^{22}$	Bodländer, a. a. O.
$[Ag(CN)_3]^{2-}$	$K_{st} \sim 1{,}0 \cdot 10^{22}$	

Die Ag–Cl-Komplexe zählen hiernach zu den unbeständigen Ag-Komplexen. Es läßt sich ausrechnen, daß in einer gesättigten wäßrigen AgCl-Lösung nur 0,01 % Ag als $[AgCl_2]^-$ vorliegen (Autokomplexbildung).

c) Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit; Lösungswärme

Aus der Abb. 2 entnehmen wir für eine Reihe von HCl-Konzentrationen die Wertepaare der Löslichkeit von AgCl

---

[1]) Zu einem ganz ähnlichen Wert ($5 \cdot 10^5$) kamen Bodländer u. Eberlein (a. a. O.) basierend auf den Löslichkeitsmessungen von Hellwig (a. a. O.) in Alkalihalogenidlösungen; Bodländer formuliert die Zusammensetzung des Komplexes K_3AgCl_4 in Analogie zum bekannten Rhodankomplex. Die Übereinstimmung der Stabilitätskonstanten kann als weiterer Beweis für die weitgehende Dissoziation der komplexen Säure H_3AgCl_4 angesehen werden.

[2]) Wir haben die Spaltungskonstante für das Komplexion $[AgCl_4]^{3-}$ berechnet; wir können dasselbe unter der Annahme tun, daß $[AgCl_3]^{2-}$ oder $[AgCl_2]^-$ vorliegt. Die so erhaltenen K_{st}-Werte liegen ganz ähnlich, wie es auch sein muß, wenn m_{Cl} in der Nähe von 1 liegt. Aber auch für hochverdünnte Lösungen kommt man überraschenderweise fast zu demselben Ergebnis. Pinkus u. Timmermann (a. a. O.) bestimmten das Minimum der AgCl-Löslichkeit und fanden es bei einer HCl-Konzentration von 0,003 n. Die Löslichkeit betrug $4 \cdot 10^{-7}$ Mol AgCl/Liter. Daraus berechnet sich ein Zerfallsgrad von 8 % und für das Komplexion $[AgCl_2]^-$ eine Zerfallskonstante $K_{sp} = 8 \cdot 10^{-7}$ bzw. eine Stabilitätskonstante $K_{st} = 1{,}2 \cdot 10^6$.

bei 0° und 25° und erhalten den Temperaturkoeffizienten je Grad (Tab. 2):

$$\text{T.K.} = \sqrt[25]{\frac{m_{25}}{m_0}}.$$

Tabelle 2

m_{HCl}	Temp.-Koeff. je Grad	Q	m_{HCl}	Temp.-Koeff. je Grad	Q
6,5	1,0150	− 2,42	9,5	1,0131	− 2,13
7,0	1,0141	− 2,31	10,0	1,0134	− 2,18
7,5	1,0134	− 2,18	10,5	1,0134	− 2,18
8,0	1,0128	− 2,08	11,0	1,0134	− 2,18
8,5	1,0124	− 2,00	11,5	1,0134	− 2,18
9,0	1,0125	− 2,01	12,0	1,0138	− 2,25

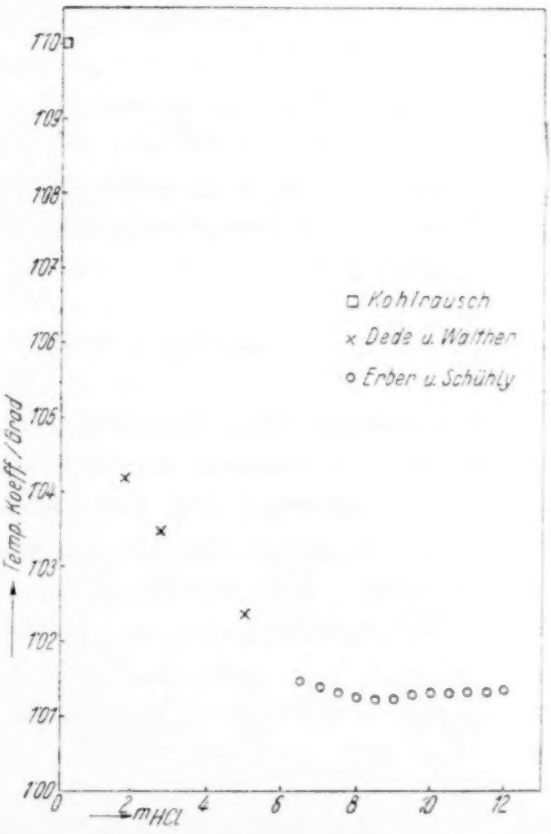


Abb. 3. Temperaturkoeffizient der Löslichkeit

In Abb. 3 ist der T.K. als Funktion von m_{HCl} aufgetragen. Er ist bei den höchsten Konzentrationen konstant und beträgt $1{,}013 \sim 1{,}3\%$ je Grad. Mit zunehmender Verdünnung geht

er durch ein flaches Minimum und steigt dann leicht an. Für noch stärkere Verdünnung stehen die Werte von Dede und Walther (a. a. O.) zur Verfügung (aus den Messungen der Autoren bei 20° und 40° berechnet), die ebenfalls in Abb. 3 eingetragen sind. Die T.K.-Kurve steigt mit der Verdünnung stark an. Bei unendlicher Verdünnung muß sie in den T.K. der Löslichkeit von AgCl in Wasser[1]) (richtiger: Auflösung zu einer 10^{-5} n-Lösung) übergehen, vermutlich erst bei ganz niedrigen Konzentrationen (etwa 10^{-3} n) steil nach oben umbiegend.

Wir fragen uns nun, welchen Wärmetönungen diese gemessenen Temperaturkoeffizienten entsprechen. Für $m_{HCl} = 0$ ist dies bekanntlich die Lösungswärme von AgCl in Wasser, die z. B. von Lange und Fuoß[2]) calorimetrisch zu -16 kcal bestimmt wurde. Sie ist mit dem T.K. der Löslichkeit durch die Reaktionsisochore verknüpft:

$$2\,\frac{d\ln m_{Ag}}{dT} = \frac{-Q}{RT^2}.$$

Für die Auflösung von AgCl in Salzsäure verwenden wir die Reaktionsgleichung (1) auf S. 180 und schreiben die Reaktionsisotherme (2) in anderer Form:

$$\ln K = \ln \frac{\gamma_{\mathfrak{K}}}{\gamma_{Cl'}^{n}} - n \ln m_{Cl'} + \ln m_{\mathfrak{K}}. \tag{4}$$

Bei der Differentiation nach der Temperatur fällt das Glied $n \ln m_{Cl'}$ weg, wenn n konstant ist, d. h. wenn sich die relative Lage der Gleichgewichte mit der Temperatur nicht verschiebt oder wenn überhaupt nur ein Gleichgewicht (eine Komplexgattung) vorliegt. Wir werden gleich sehen, wann dies der Fall ist. Wir erhalten:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{d\ln \dfrac{\gamma_{\mathfrak{K}}}{\gamma_{Cl}^{n}}}{dT} + \frac{d\ln m_{\mathfrak{K}}}{dT}. \tag{5}$$

Der Bruch der Aktivitätskoeffizienten im ersten Gliede von (5) ändert sich sicherlich wesentlich weniger stark mit der Temperatur als die Gleichgewichtskonzentration $m_{\mathfrak{K}}$ des Komplexes.

[1]) Kohlrausch, Z. physik. Chem. **64**, 129 (1908).
[2]) Z. physik. Chem. **125**, 431 (1927).

Wir können daher mit einiger Annäherung die Lösungswärme aus dem letzten Gliede von (5) berechnen[1]):

$$\frac{d \ln m_{Ag}}{dT} = \frac{-Q}{RT^2}.$$

Wir erhalten auf diese Weise die Werte der letzten Spalte in Tab. 2; die Zahlen stellen die letzte Lösungswärme dar, gemittelt zwischen 0° und 25°; diese beträgt rund −2 kcal. Die gute Konstanz legt es nahe, eine einheitliche Reaktion anzunehmen; wahrscheinlich liegt bei hohen und höchsten Konzentrationen nur der Komplex $[AgCl_4]^{3-}$ vor. Dadurch erhalten wir nachträglich die Berechtigung, in (4) das Glied $n \ln m_{Cl'}$ konstant zu setzen und bei der Differentiation fortzulassen.

Bei geringerer HCl-Konzentration ist dies nicht mehr erlaubt. Die stark zunehmenden Temperaturkoeffizienten deuten in Übereinstimmung mit der logarithmischen Löslichkeitskurve darauf hin, daß mehrere Komplexe miteinander im Gleichgewicht stehen; die T.K.-Messungen sind hierbei empfindlicher. Die Wärmetönung muß dann anteilmäßig aus den einzelnen Lösungswärmen berechnet werden, was aber nicht nach der Gleichung (5) geschehen kann.

Wir finden also, daß die Auflösung von AgCl in konz. HCl endotherm ist, mit −2 kcal. Ziehen wir von dieser Lösungswärme des AgCl in konz. HCl die Lösungswärme des AgCl in Wasser ab, so erhalten wir die positive Wärmetönung von **+ 14 kcal/Mol**, die der Komplexbildung in Lösung entspricht:

$$Ag^{\cdot}_{gelöst} + 4\,Cl'_{gelöst} = [AgCl_4]^{3-}_{gelöst}.$$

In dieser Zahl ist die erwähnte Unsicherheit aus der Vernachlässigung des γ-Gliedes enthalten, ferner die Differenz der Hydratationswärmen des Silberions und eines Chlorions in konz. HCl bezogen auf die unendlich verd. Lösung.

Die Bildungswärme der niedrigeren Komplexe ist geringer, doch kann ihre Größe aus dem T.K. ohne Kenntnis der Gleichgewichte nicht berechnet werden. Die Komplexbildung ist aber zweifellos noch stark exotherm.

---

[1]) Der Fehler, der durch die Vernachlässigung des γ-Gliedes in (5) entsteht, läßt sich schwer abschätzen, auch nicht dem Vorzeichen nach; vgl. die spärlichen und stark wechselnden Angaben in Landolt-Börnstein, II. Erg.-Bd., 2. T. S. 1111 ff. über den T.K. von γ in konz. Lösungen.

Über die chemische Reaktion, die der Inhibierung der Polymerisation von Styrol durch Chinon zugrunde liegt

Von **W. Kern** und **K. Feuerstein**

(Eingegangen am 18. Februar 1941)

I. Allgemeines über die Wirkung von Inhibitoren auf die Kettenpolymerisation

Die thermische Polymerisation des Styrols zu Polystyrol ist eine Kettenreaktion[1]). Die Bildung eines Makromoleküls erfolgt nach folgendem Reaktionsmechanismus: Durch eine Primärreaktion wird ein Styrolmolekül aktiviert, das dann andere Styrolmoleküle anlagert, wobei das aktive Zentrum am Kopf des linearen Makromoleküls bei jedem einzelnen Wachstumsakt um ein Grundmolekül in der Kette weiterwandert; durch die Abbruchreaktion, welche entweder in einer Aneinanderlagerung zweier wachsender Ketten[2]), die man auch als „Makroradikale" bezeichnen kann, oder in einer anderen noch unbekannten Reaktion besteht, wird das fertige Makromolekül gebildet.

Diese Vorstellung über den Reaktionsmechanismus der Polymerisation muß auch der Ausgangspunkt sein für das Verständnis der Wirkung von Inhibitoren. Ein Inhibitor kann den Ablauf der Reaktionskette auf verschiedene Arten unterbrechen.

1. Er kann die bei der Startreaktion gebildeten Reaktionskeime inaktivieren, indem er die Energie, die zur Bildung der aktivierten Moleküle führte, aufnimmt, wodurch die Reaktionskeime wieder in nichtaktivierte Moleküle übergehen, oder aber indem er mit den aktivierten Molekülen eine chemische Umsetzung eingeht, durch die die Polymerisationskeime vernichtet werden. Das inhibierende Molekül kann also in

---

[1]) H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2351 (1935).
[2]) G. V. Schulz, Kinetik der Polymerisationsprozesse, in Ergebn. d. exakt. Naturw. XVII, 317 (1938).

reversibler oder irreversibler Weise verändert werden. In letzterem Fall wird der Inhibitor verbraucht; die inhibierende Wirkung ist also zeitlich begrenzt, während dies bei einer reversiblen Veränderung der Inhibitormoleküle nicht der Fall sein kann. Da die aktiven Polymerisationskeime zerstört werden, gilt als weiteres Kennzeichen, daß kein Polymerisat gebildet wird. Dabei muß natürlich vorausgesetzt werden, daß die Konzentration des Inhibitors groß ist und alle Polymerisationskeime vernichtet werden; nach Ablauf der Induktionsperiode setzt die Polymerisation mit derselben Geschwindigkeit ein, mit der sie ohne Zusatz eines Inhibitors unter den gegebenen Bedingungen verlaufen würde. Stoffe, die in dieser Weise in den Polymerisationsverlauf eingreifen, kann man als „Inhibitoren im eigentlichen Sinne" bezeichnen.

Ein solcher Verlauf der inhibierten Polymerisation des Styrols ist von Foord[1]) z. B. bei Chinonen, ebenso bei einigen Aminen beobachtet worden. Dagegen ist ein Inhibitor, der die Reaktionskeime vernichtet, dabei selbst unverändert bleibt und deshalb die Polymerisation auf unbegrenzte Zeit verhindert, bisher nicht aufgefunden worden. Außerdem hat sich gezeigt[1]), daß die Polymerisationsverhinderung beim Styrol durch Chinone zeitlich begrenzt ist und die Polymerisation nach Ablauf einer Induktionsperiode, die der Konzentration der Chinone proportional ist, mit derselben Geschwindigkeit erfolgt wie ohne Zusatz eines inhibierenden Stoffes. Dies ist eine wesentliche Stütze für die Anschauung, daß diese Verhinderung der Polymerisation auf einer chemischen Umsetzung aktivierter Styrolmoleküle mit den Chinonen beruht. Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit[2]), über diese chemische Reaktion und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte Aufschluß zu geben.

2. Der Eingriff eines Inhibitors in den Polymerisationsablauf kann aber auch durch Beschleunigung der Kettenabbruchreaktion erfolgen. Dabei wird also die Polymeri-

[1]) St. G. Foord, J. chem. Soc. (London) **1940**, 48.

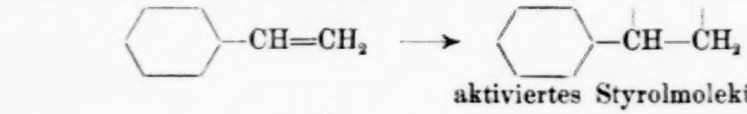
[2]) Die Arbeit wurde Ende des Jahres 1938 im Chemischen Institut der Universität Frankfurt/Main begonnen und aus äußeren Gründen Mitte 1939 abgebrochen. Herrn Prof. Dr. Borsche danken wir für die Überlassung eines Arbeitsraumes, dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau für die zur Verfügung gestellten Mittel, dem Werke Höchst der I. G. Farbenindustrie A.-G. für einige Präparate.

sation nicht vollständig verhindert; es wird lediglich die Größe der gebildeten Makromoleküle und damit die in bestimmter Zeit gebildete Menge an Polymerisat herabgesetzt. Foord (a. a. O.) bezeichnet deshalb solche Inhibitoren als „Verzögerer"; er rechnet insbesondere Phenole und Polynitroverbindungen zu dieser Klasse von Inhibitoren. Doch fehlen bisher die Untersuchungen, die diese Anschauungen bestätigen könnten.

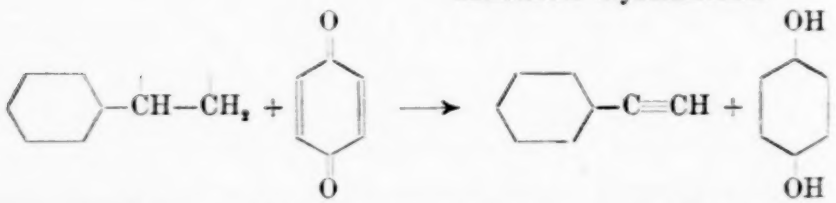
II. Die Umsetzung von Chinon mit Styrol

Wird reines Styrol mit Chinon erwärmt, so erfolgt keine Polymerisation des Styrols. Das Chinon bleibt aber nicht unverändert; es wird verbraucht, und die Polymerisation setzt ein, wenn kein Chinon mehr nachweisbar ist. Erwärmt man Chinon und Styrol einige Stunden auf 100—145° und kühlt ab, bevor alles Chinon verbraucht ist, so setzt alsbald eine reichliche Abscheidung von Chinhydron ein. Es hat sich also Hydrochinon gebildet. Der Nachweis des Hydrochinons gelang auch als Dibenzoat und als Dimetyläther.

In dieser Bildung von Hydrochinon glaubten wir zunächst, die Reaktion gefunden zu haben, die die Inhibierung der Polymerisation des Styrols bewirkt. Man konnte z. B. annehmen, daß ein aktiviertes Styrolmolekül mit Chinon in der Weise reagiert, daß Phenylacetylen und Hydrochinon gebildet wird:



aktiviertes Styrolmolekül

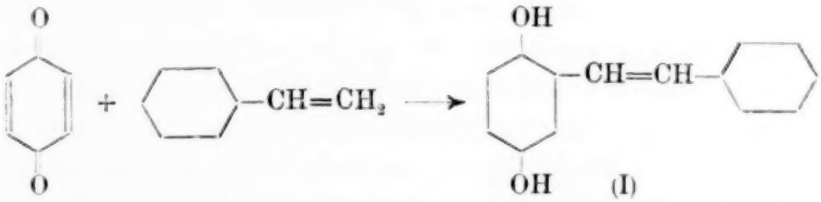


Trotz sorgfältiger Prüfung konnte aber kein Phenylacetylen aufgefunden werden. Der zur Bildung des Hydrochinons notwendige Wasserstoff muß also einer anderen Reaktion entstammen.

Unter den Reaktionsprodukten von Styrol mit Chinon fanden wir außer Hydrochinon noch andere Produkte phenolischen Charakters, die dem Reaktionsgemisch mit Hilfe von Alkalien entzogen und durch Säuren wieder ausgefällt werden konnten. Diese Phenole konnten durch Lösungsmittel in Frak-

tionen unterteilt werden; es gelang aber nicht, aus ihnen völlig einheitliche Stoffe zu isolieren. Immerhin erhielten wir ein phenolisches Reaktionsprodukt, dessen Analyse auf eine Verbindung von einem Molekül Chinon mit 2 Molekülen Styrol schließen ließ. Es war allerdings mit der Möglichkeit zu rechnen, daß ein solches Reaktionsprodukt auch durch Umsetzung von Styrol mit dem in erheblichen Mengen gebildeten Hydrochinon entsteht[1]).

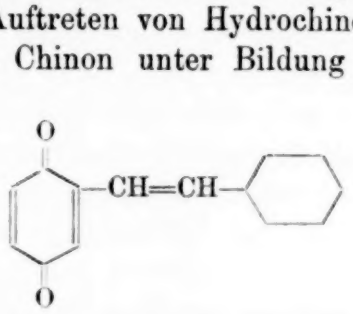
Beim Chinon sind eine große Zahl von Reaktionen bekannt, z. B. mit HCl, mit Anilinen, mit Thiophenolen[2]), die eine entsprechende Umsetzung aktivierter Styrolmoleküle mit Chinon erwarten lassen:



(I)

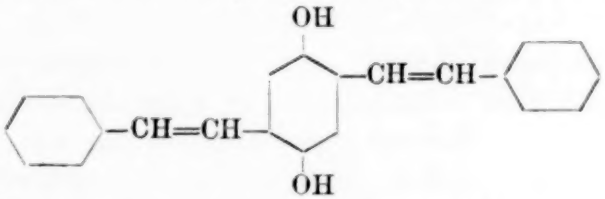
Wenn eine solche Additionsverbindung entsteht, dann ist dadurch auch das Auftreten von Hydrochinon erklärt, da das Dioxystilben (I) mit Chinon unter Bildung von Hydrochinon und dem Chinon

(Ia)



reagiert. Durch nochmalige Anlagerung eines aktivierten Styrolmoleküls konnte man ein Reaktionsprodukt aus einem Molekül Chinon und 2 Molekülen Styrol der folgenden Formel erwarten:

(II)

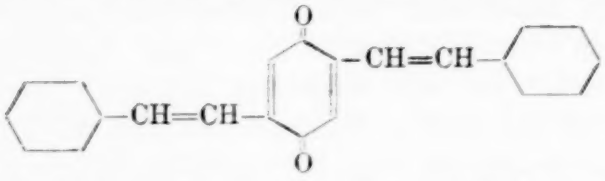


[1]) Vgl. hierzu DRP. 674984 und DRP. 695488. Auch Hydrochinon inhibiert die Polymerisation des Styrols.

[2]) O. Dimroth, K. Kraft u. K. Aichinger, Liebigs Ann. Chem. 545, 124 (1940).

das wiederum an Chinon seinen phenolischen Wasserstoff abgeben und dabei in das folgende Chinonderivat übergehen kann:

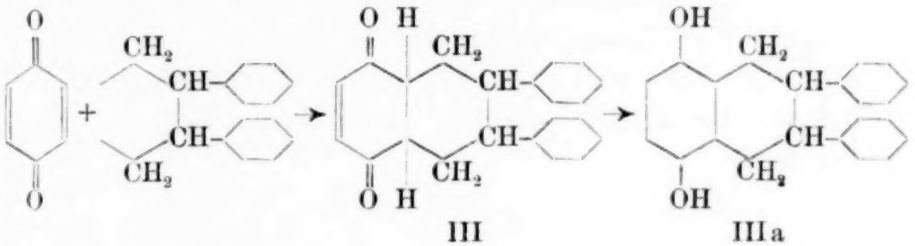
(IIa)



Wenn man von diesen Reaktionsmöglichkeiten ausgeht, war es also nicht nur von Interesse, nach phenolischen Umsetzungsprodukten, sondern auch nach chinoiden Neutralstoffen zu suchen. Die Umsetzung des Styrols mit Chinon verläuft recht langsam. Wir versuchten deshalb, den Reaktionsablauf zu beschleunigen, dies auch in der Hoffnung, dadurch einheitlichere Reaktionsprodukte zu erhalten und z. B. Umsetzungsprodukte von Hydrochinon mit Styrol zu vermeiden. Als äußeres Zeichen der Reaktionsbeschleunigung betrachteten wir die Bildung von Hydrochinon, das beim Abkühlen des Reaktionsgemisches als Chinhydron leicht nachgewiesen werden kann. Bei der Prüfung einer größeren Zahl von Substanzen, die nach dem Gesichtspunkt einer Beschleunigung der Polymerisation ausgesucht wurden, und von denen eine Auswahl im Versuchsteil angeführt ist, ergab sich, daß insbesondere die Trichloressigsäure eine ganz wesentliche Herabsetzung der Reaktionszeit bewirkte. Dabei zeigt Trichloressigsäure weder auf Chinon allein noch auf Styrol eine Einwirkung, die ihre Verwendung als Katalysator ausschloß, während die meisten anderen Substanzen entweder zu wenig wirksam waren (z. B. Ameisensäure, Phosphorsäure) oder unerwünschte Nebenprodukte ergaben (z. B. Zinntetrachlorid, Schwefelsäure).

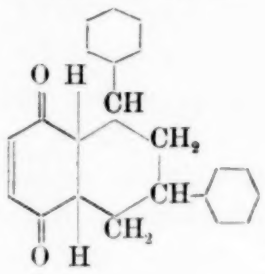
Bei der Untersuchung der Neutralstoffe der Umsetzung von Chinon mit Styrol (Gewichtsverhältnis 4 : 1) bei Gegenwart von geringen Mengen von Trichloressigsäure (1 %, berechnet auf Styrol) erhielten wir in einer Ausbeute von etwa 7 % (bezogen auf Chinon) eine Substanz, die aus Amylacetat in orangefarbigen Nadeln auskrystallisierte, sublimierbar war und einen Schmelzpunkt von 249—250° zeigte. Die Elementaranalyse ergab, daß ein Molekül Chinon mit 2 Molekülen Styrol in Reaktion getreten war. Das Produkt enthält aber keine reaktionsfähigen Doppelbindungen; es ist weder mit alkalischem

Permanganat oxydierbar, noch zeigt Brom eine Einwirkung. Eine Formulierung nach IIa war demnach ausgeschlossen; auch ist der hohe Schmelzpunkt mit einer solchen Formulierung nicht zu vereinbaren. Die mehrfach wiederholte Zinkstaubdestillation ergab einen hellgelb gefärbten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 207—210°, der ebenfalls sublimiert werden konnte; auch dieser Kohlenwasserstoff zeigt keinerlei Reaktionen ungesättigter Verbindungen. Beide Stoffe besitzen eine große Beständigkeit, ferner Eigenschaften, wie man sie von einem aromatischen Ringsystem, nicht aber von Verbindungen der Formeln Ia oder IIa bzw. den hieraus entstehenden Kohlenwasserstoffen erwarten muß. Die Bildung eines aromatischen Ringsystems könnte nun dadurch leicht möglich sein, daß man als Polymerisationskeim nicht ein aktiviertes Styrolmolekül, sondern ein dimerisiertes, diradikalartiges Produkt annimmt, das mit Chinon etwa in derselben Weise[1]) reagiert wie ein Dien. Dadurch entsteht ein teilweise hydriertes Naphthochinonderivat (III) oder durch Umlagerung ein Dioxytetralinderivat (IIIa) z. B. nach der folgenden Formulierung:

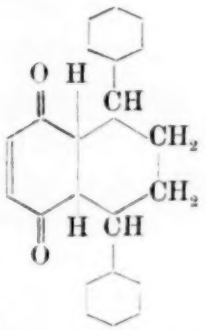


III IIIa

Über die Stellung der Phenylgruppen soll durch diese Formulierung nichts ausgesagt werden; es sind ebenso die beiden folgenden Formeln IV und V möglich.



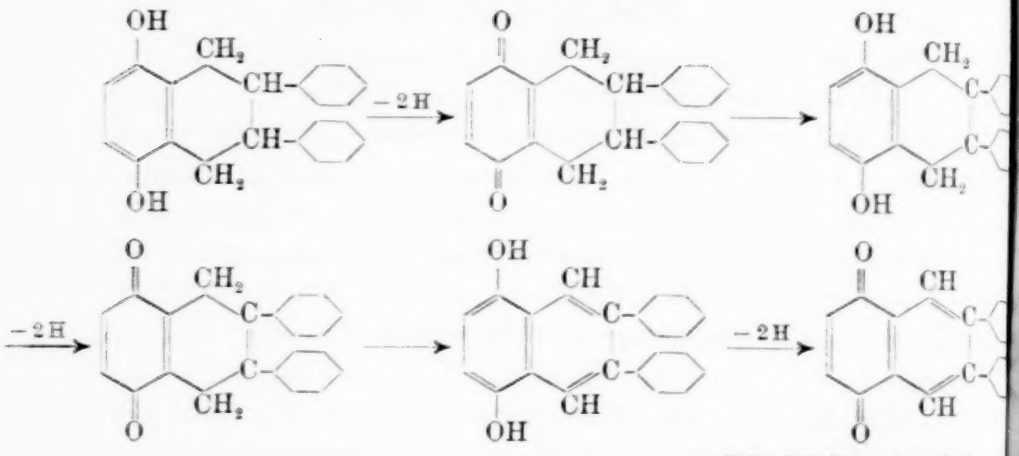
IV



V

[1]) O. Diels, Ber. dtsch. chem. Ges (A) 69, 195 (1936).

Solche Dioxytetralinderivate können durch Umsetzung mit Chinon den Wasserstoff des hydrierten Ringes, wahrscheinlich unter dem Einfluß geringer Mengen von Trichloressigsäure besonders leicht, abgeben, wobei bis zur vollständigen Aromatisierung 3 Moleküle Chinon verbraucht werden. Man kann dies etwa in der folgenden Weise formulieren:



VI Diphenylnaphthoch

Aus dem Diphenylnaphthochinon würde durch Zinkstaubdestillation ein Diphenylnaphthalin entstehen. Nun sind vor kurzem die uns hier interessierenden Diphenylnaphthaline synthetisch hergestellt worden; die angegebenen Schmelzpunkte sind:

1,3-Diphenylnaphthalin [1]	Schmp.	70—71°
1,4- „ [2]	„	135—136°
2,3- „ [1]	„	86—87°

Es kann sich also bei dem gebildeten Neutralstoff vom Schmp. 249—250° und dem daraus erhaltenen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 207—210° wahrscheinlich nicht um ein Diphenylnaphthochinon bzw. ein Diphenylnaphthalin handeln.

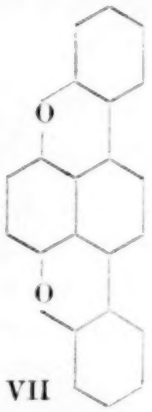
Eine Formulierung des Reaktionsproduktes von Chinon mit Styrol im Sinne der Formel VII, die durch nochmalige Dehydrierung des 1,4-Diphenylnapthochinons erklärt werden könnte, und des daraus vielleicht entstehenden Kohlenwasser-

---

[1] H. M. Crawford, J. Amer. chem. Soc. **61**, 608 (1939).

[2] R. Weiss u. A. Abeles, Mh. Chem. **61**, 162 (1932); Ch. Dufraisse u. R. Priou, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **5**, 611 (1938).

stoffes VIII ist wohl denkbar. Beide Verbindungen sind nicht bekannt, so daß ein Vergleich nicht möglich ist.


VII

VIII

Unabhängig davon, welche Formulierung den erhaltenen Reaktionsprodukten zuerteilt werden muß, ist aber die Tatsache, daß Chinon Styrol zu addieren vermag. Die Reaktion ist recht komplizierter Natur, weil die phenolischen Reaktionsprodukte selbst wieder mit Styrol reagieren können, ebenso das gebildete Hydrochinon. Aus diesem Grunde ist auch die Isolierung einheitlicher Substanzen nicht einfach. Wenn deshalb ein Reaktionsprodukt, wie der Neutralstoff vom Schmp. 249 bis 250° in einer Menge von etwa 7% isoliert werden konnte, so kann es sich daher nicht um ein unbedeutendes Nebenprodukt handeln, besonders wenn man berücksichtigt, daß auf 1 Molekül eines solchen Reaktionsproduktes mehrere Moleküle Chinon in Hydrochinon übergeführt werden. Für eine Anlagerung von mehr als 2 Molekülen Styrol an 1 Molekül Chinon, z. B. unter Bildung eines Tetraphenylanthrachinonderivates, haben wir keine Anhaltspunkte gefunden. Ebenso haben wir keinen Anhaltspunkt für die Bildung kurzer Polystyrolketten erhalten, die dadurch entstanden sein könnten, daß Chinon wachsende Ketten abgebrochen und sich dabei an das Kettenende angelagert hat[1]).

Man kann daher mit Recht annehmen, daß die Inhibierung der Polymerisation des Styrols durch Chinon in einer chemischen Umsetzung des Chinons mit den aktivierten Polymerisationskeimen besteht. Man kann weiterhin sogar aus der Isolierung eines Anlagerungsproduktes von 2 Molekülen Styrol an 1 Molekül Chinon den Schluß ziehen, daß die aktiven Polymerisationskeime dimolekular sind, wie das für Styrol von Midgley, Henne und Leicester[2]) schon aus anderen Gründen gefordert worden

[1]) J. W. Breitenbach, A. Springer u. K. Horeischy, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1438 (1938).

[2]) Th. Midgley, A. L. Henne u. H. M. Leicester, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1961 (1936).

ist. Wenn die Umsetzung von Styrol mit Chinon völlig aufgeklärt sein wird, werden also auch Aussagen über die aktiven Polymerisationskeime und damit über die Primärreaktion der Polymerisation möglich sein.

III. Umsetzung von Chinon mit anderen ungesättigten Verbindungen und von Styrol mit anderen Chinonen

Einige orientierende Versuche haben gezeigt, daß Chinon auch mit asymmetrischem Diphenyläthylen reagiert, nicht aber mit Stilben; ob dies mit der leicht eintretenden Dimerisierung des Diphenyläthylens in Zusammenhang steht, während Stilben nur sehr schwierig polymerisiert, konnten wir nicht feststellen. Vinylacetat, Methacrylester[1]), Acrylester[1]) und Acrylnitril zeigen bei den Siedepunkten dieser Monomeren keine Umsetzung mit Chinon, auch nicht bei Gegenwart von Trichloressigsäure; um eine Umsetzung ähnlich derjenigen des Styrols zu erreichen, sind wahrscheinlich höhere Temperaturen notwendig.

Styrol reagiert nicht nur mit Chinon, sondern auch mit 1,4-Naphthochinon, nicht dagegen mit Anthrachinon, welches die Polymerisation des Styrols nicht verhindert. Die Reaktionsprodukte von Naphthochinon mit Styrol sind vor allem phenolischer Natur und sind sehr schwer zu trennen.

Beschreibung der Versuche

1. Einwirkung von Chinon auf Styrol

a) bei 105°: 52 g reines Styrol und 5,4 g frisch sublimiertes Chinon werden auf 105° erhitzt. Nach 5 Stunden haben sich wenig schwarzgrün schillernde Krystalle abgeschieden, von denen abgesaugt wird (Chinhydron). Hierauf wird weiter erhitzt; nach 9 Stunden ist der Kolbeninhalt dickflüssig und kein Chinon mehr nachweisbar. Durch Vakuumdestillation lassen sich 43 g Styrol zurückgewinnen. Die Prüfung dieses Styrols auf Anwesenheit von Phenylacetylen verläuft negativ. Der Destillationsrückstand wird in Äther gelöst und die Lösung mehrfach mit 2 n-Natronlauge ausgezogen. Die sehr dunkle Lauge wird nach Ansäuern ausgeäthert, der Äther verdampft

[1]) Für die Überlassung dieser Präparate danken wir der Firma Röhm u. Haas, Darmstadt.

und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat werden etwa 0,05 g Hydrochinon gewonnen.

b) bei Siedetemperatur: 52 g (= $^{10}/_{20}$ Mol) frischdestilliertes Styrol werden mit 5,4 g (= $^{1}/_{20}$ Mol) sublimiertem Chinon zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit läßt das lebhafte Sieden nach, um nach 9 Stunden ganz aufzuhören. Der Kolbeninhalt ist dickflüssig und trübe geworden; Chinon ist nicht mehr vorhanden. Durch Vakuumdestillation (12 mm) lassen sich 23 g unverändertes Styrol zurückgewinnen, in dem kein Phenylacetylen nachgewiesen werden kann. Der Rückstand (33,8 g) ist ein in der Kälte sprödes, rotbraunes Harz, das spielend löslich in Äther ist, ferner löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol und Petroläther.

Der ätherischen Lösung von 10 g dieses Harzes werden durch Ausschütteln mit 2 n-Natronlauge 2,7 g entzogen, die durch Ausäthern des angesäuerten Auszuges und Eindampfen in Form hellbrauner Flocken gewonnen werden. Als alkaliunlöslich bleiben nach Entfernen des Äthers 6,8 g Harz zurück.

Alkalilösliche Subst.: 2,808 mg: 8,40 mg CO_2, 1,64 mg H_2O.

$2\,C_8H_8 + 1\,C_6H_4O_2 = C_{22}H_{20}O_2$ Ber. C 83,5 H 6,4
Gef. „ 81,59 „ 6,33

Alkaliunlösliche Subst.: 2,833 mg: 9,44 mg CO_2, 1,98 mg H_2O.

$(C_8H_8)_n$ Ber. C 92,3 H 7,7 Gef. C 90,88 H 7,82

Methylierung des alkalilöslichen Anteils. 7,5 g der phenolischen Substanz werden in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat methyliert. Das erhaltene Produkt, 8,5 g, wird durch Ätherextraktion im Soxhlet in einen löslichen (4,2 g) und einen unlöslichen Anteil (3,2 g) getrennt. Der lösliche Teil wird mehrfach aus Amylalkohol umkrystallisiert und hat dann einen Schmelzpunkt von 158—160°.

2,807 mg Subst.: 8,59 mg CO_2, 1,82 mg H_2O. — 3,798 mg Subst.: 1,880 mg AgJ.

$C_{23}H_{22}O_2$ Ber. C 83,6 H 6,8 CH_3O 9,4
Gef. „ 83,46 „ 7,25 „ 6,54

Der ätherunlösliche Teil kann nur durch Ausfällen aus seiner benzolischen Lösung mittels Petroläther gereinigt werden und schmilzt dann unscharf bei 136—139°.

2,830 mg Subst.: 8,57 mg CO_2, 1,75 mg H_2O. — 3,887 mg Subst.: 1,730 mg AgJ.

Gef. C 82,59 H 6,88 CH_3O 5,88

Es liegen Gemische von methylierten Phenolen vor, deren Trennung sehr schwierig ist.

2. Styrol und Chinon mit verschiedenen Zusätzen

Von einer Lösung von 10 g Chinon in 90 g Styrol werden jeweils 5 ccm mit geringen Mengen folgender Zusätze versetzt:

Tabelle 1

Zusatz	Verhalten in der Kälte	Verhalten beim Erhitzen
1. Zinntetrachlorid . .	starke Erwärmung, Polymerisation, fest	—
2. Schwefelsäure . .	starke Erwärmung, Braunfärbung, beginnende Polymerisation	Polymerisation, wird rasch zähflüssig
3. p-Toluolsulfosäure	beginnende Polym.	desgl.
4. Eisenchlorid . . .	schmierig. Abscheidung	Polym., wird rasch zähflüssig, dann fest
5. Aluminiumchlorid .	keine Einwirkung	beginnende Polym., wird dickfl., Grünfärbung
6. Phosphorsäure . .	keine sichtbare Einwirk.	keine Polym., blaue Abscheidung
7. Oxalsäure	desgl.	keine Polymerisation, kryst., dann schmierige Abscheidung
8. Zinkchlorid	„	keine Polym., geringe harzige Abscheidung
9. Ameisensäure . . .	keine sichtbare Einwirk.	keine sichtbare Einwirk.
10. Monochloressigsäure	desgl.	desgl.
11. Quecksilberchlorid .	„	„
12. Benzoylsuperoxyd .	„	erst nach langem Kochen schwache Polym.
13. Trichloressigsäure .	„	keine Polym. Beim Abkühlen Abscheidung von Chinhydron

Styrol allein, bzw. Chinon allein (in Äthylbenzol gelöst) verhalten sich gegen einige der obigen Reagentien folgendermaßen:

Die katalytische Wirkung der Trichloressigsäure auf die Umsetzung des Chinons mit Styrol ergibt sich aus folgender Gegenüberstellung:

2 Lösungen von je 4 g Styrol und 1 g Chinon in 10 ccm Äthylbenzol werden zum Sieden erhitzt; die eine der Lösungen enthält 0,1 g Trichloressigsäure. In Abständen von 10 Minuten

Tabelle 2

Zusatz	Styrol	Chinon
1. Zinntetrachlorid . .	stark. Selbsterwärmung, rasche Polymerisation	rote krystalline Abscheidung[1])
2. Schwefelsäure . . .	desgl.	schwarze harzige Abscheidung
3. Aluminiumchlorid .	„	erst beim Erhitzen dunkelgrüne harzige Abscheidung
4. Phosphorsäure . . .	beim Erhitzen langsame Polymerisatation	beim Kochen harzige Abscheidung
5. Oxalsäure	desgl.	beim Kochen Abscheidung einer dunklen Flüssigkeit
6. Trichloressigsäure .	„	keine sichtbare Einwirkung

wird auf nicht umgesetztes Chinon geprüft durch Aufbringen eines Tropfens der Lösung auf einige Hydrochinon-Krystalle. Beim Betrachten unter der Lupe zeigen sich die Krystalle schwarz gefärbt, falls die Lösung Chinon enthält. Bei dem Versuch unter Zusatz von Trichloressigsäure ist die Chinonreaktion nach 70 Minuten noch positiv, nach 80 Minuten negativ; bei dem Versuch ohne diesen Zusatz ist nach 14 Stunden noch Chinon nachweisbar, nach 16 Stunden nicht mehr.

3. Einwirkung von Chinon auf Styrol bei Gegenwart von Trichloressigsäure

50 g Styrol werden mit 12,5 g Chinon und 0,5 g Trichloressigsäure zum Sieden erhitzt. Nach $^3/_4$ Stunden ist kein freies Chinon mehr nachweisbar. Beim Erkalten scheidet sich ein hell-rostfarbiges Pulver ab, das abgesaugt und getrocknet 4,6 g wiegt. Das Styrol wird im Vakuum abdestilliert, wobei noch eine kleine Menge dieser Substanz ausfällt, die ebenfalls entfernt wird. Dieser Stoff, von dem ein geringer Teil in Wasser löslich ist[2]), kann aus Äthylbenzol umkrystallisiert werden,

[1]) K. H. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2572 (1908).

[2]) Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gelingt es, ein gelbliches Pulver mit dem Schmp. 78—82° zu erhalten, dessen Menge jedoch zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Ebenso kann durch Ausziehen mit Natronlauge ein Teil herausgelöst werden, der beim Ansäuern

schmilzt dann bei 164—166°, ist jedoch nicht einheitlich; denn sowohl bei seiner Methylierung wie auch bei der Benzoylierung erweist sich ein geringer Anteil der erhaltenen Derivate als Hydrochinon–dimethyläther bzw. Hydrochinon–dibenzoat.

Das abdestillierte Styrol enthält kein Phenylacetylen. Der vom Styrol befreite Rückstand wird in Äther gelöst und so lange mit 2 n-Natronlauge ausgezogen, bis diese nicht mehr gefärbt wird[1]). Beim Entfernen des Äthers scheiden sich 2,3 g eines gelb-orangefarbigen Pulvers ab, welches unlöslich in Wasser, löslich in heißem Benzol, Butyl-, Amylalkohol und in Amylacetat ist. Aus letzterem erhält man beim Abkühlen schöne orangefarbige Nadeln, die bei 248—249° schmelzen. Sie lassen sich im Vakuum sublimieren; der Schmelzpunkt des Sublimats liegt bei 249—250°. Wiederholte Sublimation und Krystallisation ändern den Schmelzpunkt nicht mehr.

3,050 mg Subst.: 9,55 mg CO_2, 1,095 mg H_2O.

Gef. C 85,6 H 4,0

Ber. für Diphenylnaphthochinon (VI) $C_{22}H_{14}O_2$: C 85,2 H 4,5
„ „ Formel VII . . . . . $C_{22}H_{12}O_2$: C 85,6 H 3,9

Zinkstaubdestillation: Es wird ein hell-citronengelber Kohlenwasserstoff erhalten (Dampf orange), der bei 207—210° schmilzt, auch nach wiederholter Zinkstaubdestillation und Sublimation.

2,728 mg Subst.: 9,37 mg CO_2, 1,29 mg H_2O.

Gef. C 93,7 H 5,3

Ber. für Diphenylnaphthalin $C_{22}H_{16}$: C 94,4 H 5,6
„ „ Formel VIII $C_{22}H_{12}$: C 95,6 H 4,4

Selendioxyd in amylalkoholischer Lösung wirkt auf die sauerstoffhaltige Verbindung nicht ein; es wird die unveränderte Substanz zurückerhalten; eine Dehydrierung fand nicht statt.

4. Einwirkung von Chinon auf andere ungesättigte Verbindungen

a) As. Diphenyläthylen und Chinon reagieren lebhaft unter reichlicher Bildung von Chinhydron. Beim Erkalten scheidet

als braunes Pulver erhalten wird. Dieses läßt sich mittels Äther in zwei Fraktionen trennen, von welchen die schwer lösliche bei 138—146° schmilzt, während der leichter lösliche Teil bei 84—90° schmilzt. Sowohl das wasserlösliche Pulver, als auch die beiden alkalilöslichen können methyliert bzw. benzoyliert werden.

[1]) Der alkalilösliche Anteil wurde nicht näher untersucht.

sich ein Niederschlag in dicken Klumpen ab. Der gleiche Versuch unter Zusatz von Trichloressigsäure zeigt Beschleunigung der Chinhydronbildung.

b) Stilben und Chinon lassen auch bei längerem Erhitzen keine Umsetzung erkennen. Zusatz von Trichloressigsäure ist ohne Einfluß.

c) Zimtsäure und Chinon reagieren nicht bei mäßigem Erhitzen. Erst bei lebhaftem Sieden der Zimtsäure bildet sich reichlich Chinhydron. (Dabei tritt wahrscheinlich eine Aufspaltung der Zimtsäure in CO_2 und Styrol ein, das dann mit Chinon reagiert.)

5. Einwirkung verschiedener Chinone bzw. Phenole auf Styrol

Es wird ein Gemisch von je 8 g Styrol und 2 g der in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen im Ölbad zum Sieden erhitzt.

Tabelle 3

Zusatz	Nach 1 Std.	Nach 8 Stdn.	Nach 50 Stdn.	Nach 120 Stdn.
a) Hydrochinon . . .	keine Änderung	dickflüssig	fest	—
b) Brenzcatechin . .	noch dünnflüssig	noch dünnflüssig	noch flüssig	noch flüssig
c) Resorcin	dickflüssig	dickflüssig	zähflüssig	fest
d) Phenol.	„	„	„	zähflüssig
e) m-Xylenol 1 : 3 : 4	noch dünnflüssig	„	„	„
f) Benzochinon . . .	keine Änderung	„	„	fast fest
g) 1,4-Naphthochinon	desgl.	noch dünnflüssig	noch dünnflüssig	noch flüssig
h) Anthrachinon . .	„	zähflüssig	fest	—

Frankfurt (Main), im Februar 1941.

Anschr. d. Verf.: Dozent Dr. W. Kern, Hofheim a. Taunus, Schillerstr. 9.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium (anorgan. Abteilung) der Universität Freiburg/Br.

Über die Schmelz- und Siedepunkte der Elemente

Thermische Eigenschaften und Konstitution, 14[1])

Von **Werner Fischer**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Februar 1941)

Es seien hier einige Betrachtungen mitgeteilt, die gelegentlich einer zusammenfassenden Darstellung[2]) der Beziehungen zwischen thermischen Eigenschaften und Konstitution angestellt wurden. Wenn die folgenden Bemerkungen auch keine grundlegenden neuen Erkenntnisse enthalten, so doch einige Deutungsversuche und z. T. überraschende Analogien, die für die weitere Entwicklung unserer Vorstellungen über die chemischen Bindungskräfte von Bedeutung sein dürften.

In den Abb. 1 und 2 sind die Schmelz- und Siedepunkte der Elemente bei Atmosphärendruck — im wesentlichen nach van Arkel[3]) — als Funktion der Ordnungszahl dargestellt und der langperiodischen Form des natürlichen Systems ent-

---

[1]) Nr. 13: W. Fischer u. R. Gewehr, Z. anorg. u. allgem. Chem. **242**, 188 (1939).

[2]) Vortrag vor der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel, 23. 2. 1938.

[3]) A. E. van Arkel, Reine Metalle, Berlin 1939. Ferner wurden die Daten aus Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikalisch-chemische Tabellen, und aus Gmelins Handbuch verwandt. Unsichere Angaben für die Siedepunkte sind durch einen entsprechend langen Strich, Minimalwerte durch einen Pfeil gekennzeichnet: dabei handelt es sich z. T. um geschätzte Werte auf Grund von Flüchtigkeits- bezw. Dampfdruckangaben bei tieferen Temperaturen. Die dadurch bedingte Unsicherheit verschwindet gegenüber den großen Unterschieden zwischen den verschiedenen Elementen.

sprechend angeordnet. Die so gewonnenen Kurven für die Schmelzpunkte und für die Siedepunkte verlaufen fast durchweg symbat und zeigen auffallende Regelmäßigkeiten: In den beiden kleinen Perioden steiler Anstieg von der 1. zur 4. Gruppe, zur 5. Gruppe steiler Abfall, der bis zur 8. Gruppe gemäßigt

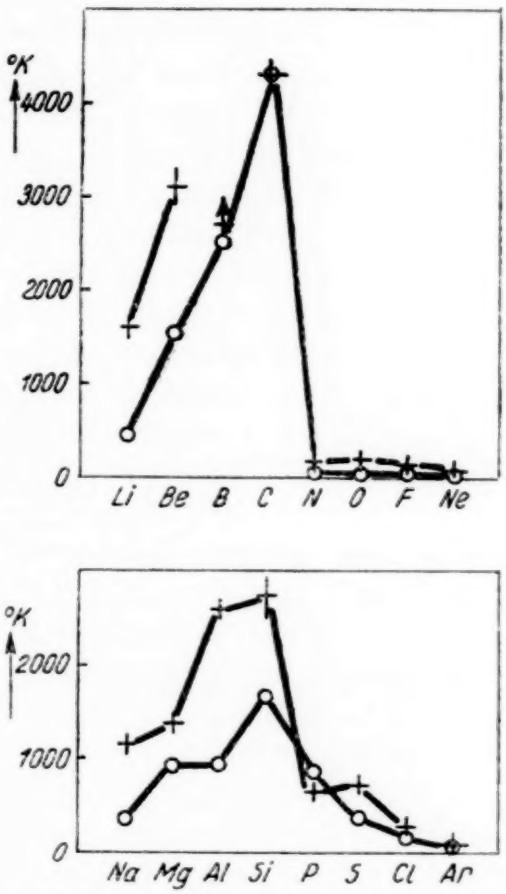


Abb. 1. Schmelzpunkte ○ und Siedepunkte + bei Atmosphärendruck in abs. Temperaturen für die Elemente der kleinen Perioden

anhält. Die Elemente der langen Perioden hingegen zeigen je einen langen, hohen und einen kurzen, niedrigen Wellenberg mit dazwischen liegendem Minimum bei den Elementen der 2. oder 3. Nebengruppe.

Diese Grundzüge im Verlauf der Schmelz- und Siedepunkte sind gewiß nicht neu, aber es ist bemerkenswert, daß die Kurven im Zuge der historischen Entwicklung mit dem Fortschreiten der präparativen Kunst und der Meßtechnik

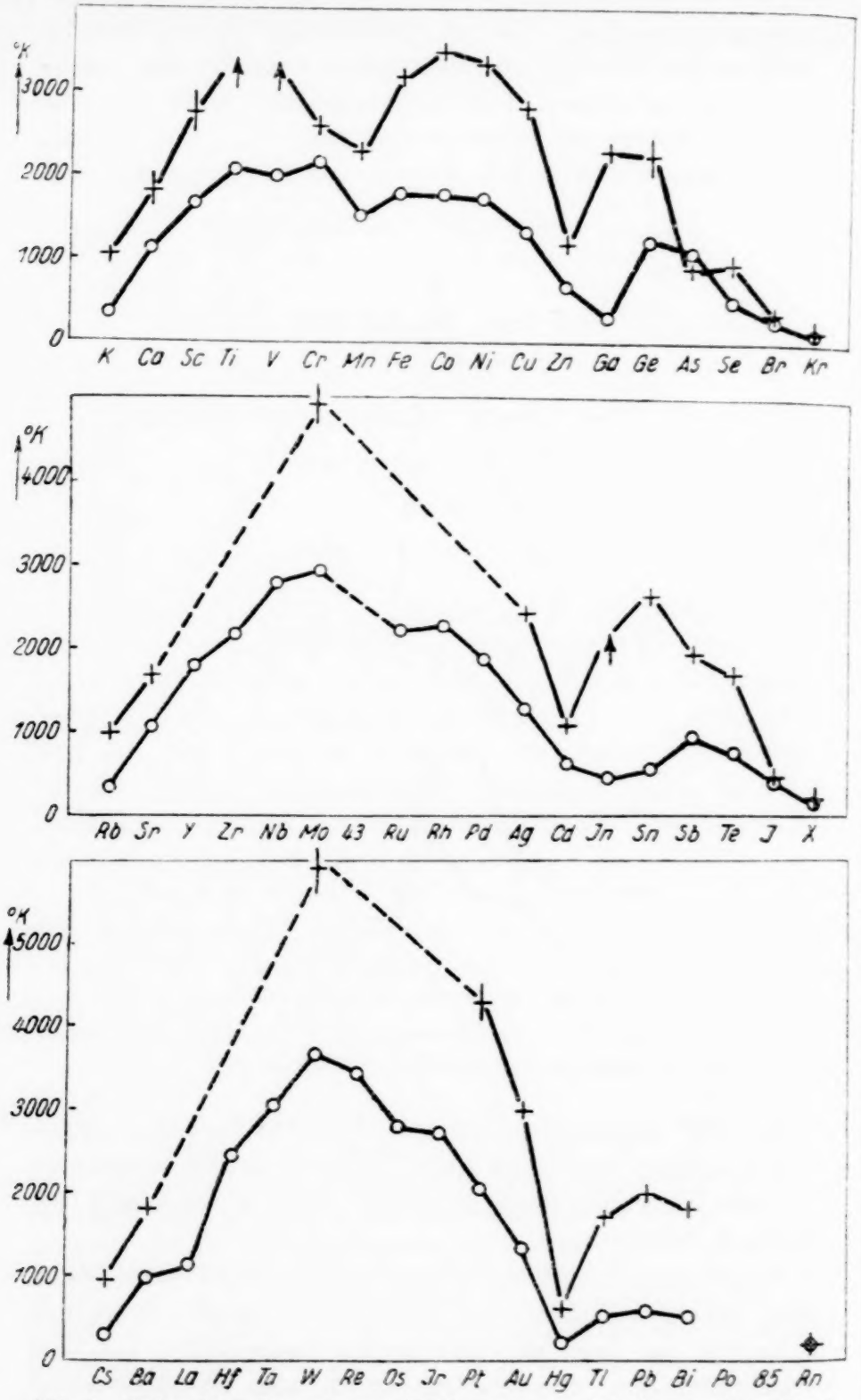


Abb. 2. Schmelzpunkte ○ und Siedepunkte + bei Atmosphärendruck in abs. Temperaturen für die Elemente der großen Perioden

immer glatter geworden sind[1]), so daß die Hoffnung steigt, einerseits die diesem Kurvenverlauf zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten zu finden und andererseits noch bestehende Unregelmäßigkeiten durch neue Messungen ausmerzen zu können. So mag z. B. der in die Abbildung eingetragene Schmelzpunkt des Vanadiums noch etwas zu niedrig sein: konnte doch erst kürzlich eine ähnliche, noch auffälligere Unstetigkeit beim Niob durch eine Korrektur[2]) des Schmelzpunktes um $+500^{0}$ ausgeglichen werden! Dagegen sind andere Unregelmäßigkeiten sicher reell; das gilt insbesondere für Mg–Al, Cr–Mn und La–Hf. Der relativ große Sprung im Schmelzpunkt zwischen den zuletzt genannten beiden Elementen findet seine Erklärung zwanglos in dem Dazwischentreten der Lanthaniden, über deren Schmelzpunkte wir aber im einzelnen noch zu ungenau unterrichtet sind, um sie hier diskutieren zu können; doch verspricht gerade ihr Studium im Zusammenhang mit den Arbeiten von Klemm[3]) über den Bau der Lanthaniden-Metalle besonders interessante Ergebnisse. — Auf die beiden anderen oben genannten Fälle kommen wir später zurück.

Für den Verlauf der Schmelz- und Siedepunkte der Elemente der ersten kleinen Periode liegt bereits seit längerem eine Deutung vor: Zunehmende Stärke der Bindungskräfte in allen drei Raumrichtungen (beim Graphit wenigstens in zwei) von der 1. zur 4. Gruppe, plötzliche Abnahme dieser Kräfte im Zusammenhang mit der Molekülbildung beim Stickstoff. Sehr ähnlich liegen die Verhältnisse in der zweiten kleinen Periode und bei den ersten vier und den letzten vier Elementen der langen Perioden. Dazu sei zweierlei bemerkt:

1. Den Anstieg der Schmelzpunkte am Anfang der Perioden, der sich bei der zweiten und dritten langen Periode bis zu den Elementen der 6. Gruppe, Mo und W ausdehnt, führten Friederich und Sittig[4]) auf die mit der

[1]) Vgl. z. B. die ältere Darstellung bei W. Biltz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **19**, 614 (1913).

[2]) A. L. Reimann u. C. Kerr Grant, Phil. Mag. (7) **22**, 34 (1936).

[3]) W. Klemm u. H. Bommer, Z. anorg. allgem. Chem. **231**, 138 (1937).

[4]) E. Friedrich und L. Sittig, Z. anorg. allg. Chem. **145**, 267 (1925).

Gruppennummer steigende Wertigkeit dieser Elemente zurück. Sie schrieben also, was damals neu war, diesen Elementen auch im unverbundenen Zustande eine bestimmte Wertigkeit zu. Diese Auffassung ist inzwischen zum Teil bestätigt worden, zum Teil muß sie ergänzt bezw. eingeschränkt werden. Am sichersten sind wir orientiert über den Aufbau des Magnesiums dank der mühevollen, im Ergebnis aber um so zuverlässigeren Untersuchungen von Grimm, Brill, Hermann und Peters[1]; danach besteht dieses Metall aus Mg^{2+}-Ionen, die in das aus den beiden Valenzelektronen gebildete Elektronengas von räumlich fast völlig konstanter Dichte eingelagert sind. Zu dem gleichen Bild für die metallische Bindung, nur nicht so weit ins einzelne gehend, führten magnetische Untersuchungen von Klemm und Bommer[2] bei der Mehrzahl der Lanthaniden. Wir dürfen uns demnach wohl alle Leichtmetalle der 1. bis 3. Gruppe (vielleicht mit Ausnahme des Be und Al) als aus 1-, 2- bezw. 3-wertigen Ionen und Elektronengas aufgebaut vorstellen. Andererseits hat der Kohlenstoff als Diamant, ebenfalls nach Grimm und Mitarbeitern[3], einen grundsätzlich anderen Aufbau: Jedes C-Atom ist mit jedem seiner vier Nachbarn durch je eine Atombindung verknüpft; jedes C-Atom ist also vierwertig. Dem Steigen der Schmelzpunkte von Li bis C entspricht also, was seinerzeit durchaus noch nicht geklärt war, tatsächlich eine steigende Wertigkeit von 1 bis 4, aber unter gleichzeitigem Wechsel der Art dieser Wertigkeit: beim Lithium Li^+-Ionen + Elektronengas, beim Kohlenstoff[4] 4 Atombindungen. Wir müssen daraus also wohl in Erweiterung der Vorstellung von Friederich schließen, daß beide Bindungsarten mit steigender Wertigkeit im gleichen Sinne erhöhend auf den Schmelzpunkt, und grundsätzlich entsprechend auch auf den Siedepunkt einwirken. — Über den Aufbau der folgenden Elemente der 4. bis 6. Gruppe wissen wir sehr wenig;

---

[1]) H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann u. Cl. Peters, Naturwiss. **26**, 479 (1938).

[2]) W. Klemm u. H. Bommer, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 138 (1937).

[3]) H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann u. Cl. Peters, Naturwiss. **26**, 30 (1938).

[4]) Die obige Aussage gilt für Diamant; beim Graphit haben wir 3 Atombindungen und 1 metallische.

bei Mo und W dürfen wir aber wohl kaum mit rein metallischer Bindung und 6-wertigen Ionen rechnen. Zu einer Deutung der Verhältnisse möchten wir den soeben erweiterten Friederichschen Satz umkehren und aus dem Steigen der Schmelzpunkte schließen, daß die Wertigkeit bis zum Si, Ti bezw. Mo und W auf 4 bezw. 6 ansteigt, wobei die Art der Wertigkeitsbetätigung noch offen bleibt. Als Arbeitshypothese wird man bei diesen Elementen eine Mischung von Atombindungen mit metallischer Bindung annehmen dürfen; insbesondere wird hier auch der Antiferromagnetismus[1]) — den man vielleicht als die metallische Abart der Atombindung bezeichnen könnte — eine wichtige Rolle spielen.

2. Am Ende der beiden ersten langen Perioden tritt, wie schon W. Biltz[2]) hervorhob, eine merkwürdige Phasenverschiebung auf: Mit steigender Ordnungszahl steigt der Siedepunkt (vom Zn bzw. Cd. ab) früher an als der Schmelzpunkt und fällt anschließend auch früher wieder ab. Auf dem abfallenden Ast führt diese Erscheinung beim Arsen zu einer Überschneidung der Kurven: Arsen sublimiert bei Atmosphärendruck, ohne zu schmelzen. Zum Selen hin gleicht sich diese Abnormität wieder aus, indem nunmehr der Schmelzpunkt bei fast unverändertem Siedepunkt fällt. Wenn wir für den Phosphor die Werte[3]) für die stabile violette Form der Betrachtung zugrunde legen, so erhalten wir auch für Si–Ar ein völlig gleiches Bild wie für Ge–Kr, und selbst in der ersten Periode macht sich dieser Effekt noch abgeschwächt geltend, denn von N_2 zu O_2 fällt der Schmelzpunkt (von 63 auf 55° K) und steigt der Siedepunkt (von 77 auf 90° K) wie bei P–S und As–Se.

Diese Erscheinungen auf dem abfallenden Ast von der 4. bis zur 8. Gruppe gleichen vollkommen dem Verhalten, wie wir es früher[4]) bei Halogeniden, z. B. für die Reihe NaF, MgF_2, AlF_3, SiF_4, PF_5, SF_6 gefunden hatten: Auch hier in großen Zügen

[1]) Vgl. E. Vogt, Angew. Chem. **51**, 361 (1938).

[2]) W. Biltz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **19**, 615 (1913).

[3]) Nach A. Smits u. S. C. Bokhorst, Z. physik. Chem. **91**, 249, (1916).

[4]) W. Fischer, Z. anorg. allgem. Chem. **211**, 324 (1933).

ein Abfall, im Verlauf dessen sich die Schmelz- und Siedepunktskurven [1]) überschneiden, so daß AlF_3 und SiF_4 bei Atmosphärendruck sublimieren. Diese Analogie erscheint zunächst sehr überraschend, denn bei den Halogeniden handelt es sich um den allmählichen Wechsel von der Ionenbindung im NaF zur Bindung durch van der Walssche Kräfte zwischen den SF_6-Molekülen, bei den Elementen um den Übergang von einer Bindung, die bei Si und Ge zwischen der metallischen und der Atombindung steht, zu ebenfalls van der Walsscher Bindung bei den Halogenen und Edelgasen. Bei näherer Betrachtung zeigen aber doch beide Übergänge einen wesentlichen, gemeinsamen Zug: In beiden Fällen gehen wir von Stoffen aus, bei denen einzelne Atome bzw. Ionen als Bausteine in Koordinationsgittern bzw. entsprechend gebauten Schmelzen durch starke, zwischen allen einzelnen Bausteinen gleichartige Kräfte zusammen gehalten werden; nur ist die Natur dieser Kräfte bei den Halogeniden einerseits und den Elementen andererseits durchaus verschieden; bei unserer Frage scheint es also nicht auf die Art der Kräfte, sondern nur auf ihre Stärke im Verein mit der einheitlichen Verknüpfungsart aller Bausteine anzukommen. Am anderen Ende unserer Reihen stehen Stoffe, die in Gitter und Schmelze aus Molekülen oder Atomen (z. B. SF_6 bzw. Cl_2 und Ar) aufgebaut sind, die aber nur durch schwache Kräfte aneinander gebunden sind. Auch in dieser Hinsicht sind beide Arten von Reihen vergleichbar; aber die Ursache für die Molekülbildung ist in beiden Fällen durchaus verschieden: Bei den Halogeniden führen, wie Kossel zeigte, die Zunahme der Anzahl Anionen, die auf ein Kation entfallen, und die Zunahme des Größenverhältnisses von Anion zu Kation zur Umhüllung des Kations; diese Umhüllung bedingt die Molekülbildung, und die damit verknüpfte Abschirmung täuscht eine Absättigbarkeit der elektrostatischen Bindung vor; bei den Elementen hingegen kommt die Molekülbildung, z. B. in der Reihe $C—F_2$, durch die wahre Absättigbarkeit der Atombindungen zustande, wobei die

[1]) Die Analogie betrifft sogar noch weitere Einzelheiten. So nähern sich Schmelzpunkte und Siedepunkte bei den vergleichbaren Endgliedern (SF_6 einerseits, Edelgase andrerseits) nochmals einander; z. B. fallen, was aus der Abb. kaum ersichtlich, beim Ar Schmelz- und Siedepunkt (85 bzw. 87° K) wieder fast zusammen.

Zahl der Atombindungen, die ein Atom betätigen kann, eine wichtige Rolle spielt: Im Diamant, wo jedes C-Atom 4 Atombindungen betätigen kann, kann unter Absättigung aller Bindungsmöglichkeiten die bekannte dreidimensionale Verknüpfung einer unbeschränkten Anzahl Atome zum Gitter erfolgen; wenn jedoch ein F-Atom ein zweites F-Atom gebunden hat, ist ein abgeschlossenes Molekül entstanden, weil jedes F-Atom nur eine Atombindung betätigen kann.

Also sind trotz der Verschiedenartigkeit der Kräfte in den hochschmelzenden und hochsiedenden Ausgangsgliedern und trotz der verschiedenen Gründe, die bei den Endgliedern zur Molekülbildung führen, die Erscheinungen im Verlauf der Schmelz- und Siedepunkte doch die gleichen, weil die Art der räumlichen Verknüpfung in gleicher Weise von Koordinations-Gittern bzw. -Schmelzen, mit starken Kräften zwischen allen Bausteinen, zu Molekül-Gittern bzw. -Schmelzen mit schwachen Kräften zwischen den Molekülen wechselt; dabei schließen sich im Falle der Elemente an die Stoffe mit Molekülgittern noch die Edelgase mit ebenfalls schwachen Kräften zwischen den Bausteinen an.

Mit dem Abfall der Schmelz- und Siedepunkte sind sowohl bei den Elementen als auch bei den Halogeniden noch weitere Besonderheiten verknüpft, die ebenfalls bei beiden Stoffklassen einander weitgehend gleichen, wie z. B. Polymerisation im Dampf (P_4, S_8 bzw. Al_2Cl_6), Auftreten besonderer Gitterarten (Fadengitter bei Se, Te, Schichtengitter bei AlF_3, $AlCl_3$). Es könnte naheliegend erscheinen, die Polymerisation im Dampf als Ursache für den vorzeitigen Abfall der Siedepunkte anzusehen. Doch wären dann erstens nicht die Unterschiede im thermischen Verhalten zwischen P und S oder zwischen As und Se zu verstehen, denn diese sind alle 4 im Dampf polymerisiert. Zweitens zeigten wir früher[1]), daß bei den Halogeniden die Polymerisation im Dampf vielmehr ebenso wie das thermische Verhalten auf die Umhüllungsfrage als gemeinsame Ursache zurückgeführt werden kann; bei den Elementen scheinen uns entsprechend die Zahl der Atombindungen je Atom und die Absättigbarkeit der Atom-

[1]) W. Fischer, Z. anorg. allgem. Chem. **213**, 97 (1933).

bindungen[1]), wie es S. 206 für das Beispiel $C-F_2$ geschildert wurde, die gemeinsame Ursache für alle Besonderheiten der Elemente 1 bis 4 Stellen vor den Edelgasen zu sein. Es ist überraschend, daß diese bei Halogeniden und Elementen so verschiedenen Ursachen ein über die Analogie im Verlauf der Schmelz- und Siedepunkte hinaus so weitgehend ähnliches Verhalten beider Stoffklassen bedingen.

Für den anderen Teil der Phasenverschiebung, den aufsteigenden Ast der Siedepunkte etwa von Zn bis Ge und von Cd bis Sn vermögen wir keine Erklärung und auch keine Analogie anzuführen. Ein Erklärungsversuch scheitert vor allem daran, daß wir über den bei diesen Elementen zweifellos wechselnden Charakter der Bindungsart nicht mehr als Vermutungen äußern können. Die Phasenverschiebung bedingt hier folgendes äußeres Erscheinungsbild (vgl. Abb. 2): bei Ga, In und Sn liegen die Schmelzpunkte unverhältnismäßig tief im Vergleich zu den Siedepunkten; das Verhältnis von Schmelz- zu Siedetemperaturen in abs. Zählung beträgt bei diesen 3 Elementen 0,13, $< 0{,}24$ bzw. 0,19, während es normalerweise etwa bei 0,6—0,7 liegt. Dies ist das vollkommene Gegenstück zum Verhalten des Arsens, das unter Atmosphärendruck ohne zu schmelzen sublimiert; jenes Verhältnis beträgt hier 1,20. Diese beiden gegensätzlichen Erscheinungen bei Ga, In, Sn einerseits und As andererseits kann man, wie bereits oben geschehen, zusammenfassend beschreiben als Phasenverschiebung von Schmelz- und Siedepunktskurven; hinter diesem nur formalen Zusammenhang muß man aber wohl eine tiefere Verknüpfung und eine gemeinsame Ursache vermuten.

Nunmehr verliert auch die eingangs erwähnte Unstetigkeit beim Aluminium[2]) in der Reihe Mg-Al-Si ihre Besonderheit: Es handelt sich augenscheinlich um die gleiche Phasenverschiebung wie bei Zn–Ga–Ge und Cd–In–Sn; der Siede-

[1]) Beim Aufbau des S_8-Ringes z. B. spielt außerdem der Valenzwinkel am S-Atom noch eine gewisse Rolle.

[2]) W. Klemm u. H. Bommer, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 159 (1937), Anm. 1, versuchen, den relativ niedrigen Schmelzpunkt des Al durch die Annahme von Al^{1+}-Ionen im Metallgitter zu erklären. Diese Annahme wäre auch bei Ga und In möglich. Es bleibt dann aber unverständlich, warum bei diesen Elementen die Siedepunkte gerade besonders hoch liegen. Denkbar wäre in diesem Zusammenhang ein Wechsel der Bindungsart oder Bindungsstärke mit der Temperatur.

punkt eilt im Steigen dem nachhinkenden Schmelzpunkt voraus. Dafür, daß Al sich dem Ga vielfach enger anschließt als dem Sc, haben wir auch manche Andeutungen im chemischen Verhalten dieser Elemente. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die merkwürdigen, fast salzähnlichen Verbindungen $AuAl_2$, $AuGa_2$, $AuIn_2$ und ähnliche[1]), weil man in ihnen den Partnern Al, Ga bzw. In bis zu gewissem Grade anionischen Charakter zuschreibt[2]). Das Gebiet der Phasenverschiebung würde sich demnach auf Elemente erstrecken, die anionisch aufzutreten, d. h. Elektronen zu binden vermögen; in dieser Aussage liegt vielleicht der Ansatz zu einer möglichen Erklärung für das sonderbare thermische Verhalten dieser Elemente.

Die besprochene Phasenverschiebung ist auf die mittleren Perioden des natürlichen Systems der Elemente beschränkt: In der ersten kleinen Periode findet sich nnr die Andeutung bei N_2-O_2, in der letzten langen Periode verlaufen Schmelz- und Siedepunkte wahrscheinlich durchweg symbat, und auch in der vorletzten langen Periode finden wir die Phasenverschiebung nur abgeschwächt bei In–Sb.

Zum Schluß sei noch kurz der Anomalie bei Cr–Mn gedacht. Das Minimum bei Mn erinnert sehr an die Sonderstellung, die nach Biltz und Klemm[3]) Mn^{2+}-Verbindungen in der Manganidenreihe Ca^{2+}—Zn^{2+} einnehmen. Unter Hinweis auf die Unsicherheit der Kenntnisse vom Ladungszustand der Manganiden im metallischen Zustand verzichteten diese Autoren aber ausdrücklich darauf, die Besonderheiten des Mn-Metalls mit denen des Mn^{2+}-Ions in Verbindung zu bringen. Nachdem magnetische Messungen den Nachweis erbracht haben, daß — wenigstens bei tiefen Temperaturen — Fe, Co und Ni nur 0,22, 0,71 bzw. 0,61 Valenzelektronen je Atom an das Elektronengas abgeben[4]), ist die Lage eher noch ungünstiger geworden. Wie dem auch sei, so möchten wir doch — unabhängig von jeder Theorie — auf folgende formale Analogie hinweisen: Vom chemischen Verhalten her ist man gewohnt, die Elemente der zweiten kleinen Periode einerseits mit den

[1]) E. Zintl, A. Harder u. W. Haucke, Z. physik. Chem., Abt. B 35, 354 (1937).

[2]) Vgl. dazu U. Dehlinger, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 630 (1940).

[3]) W. Biltz u. W. Klemm, Z. Elektrochem. angew. physik Chem. 39, 597 (1933).

[4]) E. Vogt, Angew. Chem. 51, 363 (1938).

ersten, andererseits mit den letzten Elementen der ersten großen Periode in Beziehung zu setzen. Die Analogie im thermischen Verhalten der Reihe von Mg bis Ar mit Zn bis Kr, die wir oben besprochen haben, entspricht der letzteren Beziehung; die erstere glauben wir in dem ähnlichen Verhalten der Schmelz- und Siedepunkte der Reihen Si–Cl und Ti–Mn wiederzufinden. Wenn auch erhebliche quantitative Unterschiede zwischen beiden Reihen bestehen, so liegt doch eine deutliche qualitative Ähnlichkeit vor: Der Siedepunkt fällt in beiden Reihen mit steigender Ordnungszahl früher bzw. zunächst stärker als der nachhinkende Schmelzpunkt. So kommt es zwar beim Cr nicht mehr zur Sublimation bei Atmosphärendruck, aber der Schmelzpunkt liegt doch ungewöhnlich dicht unter dem Siedepunkt. Wenn es die Analogie der Elemente Ti–Mn mit ihren homologen Elementen der zweiten kleinen Periode ist, die hier zum Ausdruck kommt, so ist es auch verständlich, daß das Absinken zum Mn hin sich bei den Elementen der zweiten und dritten großen Periode, die auch chemisch der zweiten kleinen Periode schon ferner stehen, nicht wiederholt; allerdings müssen wir uns bei dieser Aussage auf die allein bekannten Schmelzpunkte beschränken.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

Über den Ammoniumcharakter des Pyrrols und seiner Abkömmlinge

Von **Ernst Weitz** und **Fritz Schmidt**[1])

(Eingegangen am 24. Februar 1941)

Die Affinitäts- bzw. Bindungsverhältnisse im Pyrrol (ebenso wie im Thiophen und Furan) sind in früherer wie in neuerer Zeit mehrfach Gegenstand kritischer Betrachtungen gewesen. Die zuerst von A. v. Baeyer[2]) aufgestellte Formel I läßt zwar die meisten Umsetzungen des Pyrrols einigermaßen richtig erfassen, gibt jedoch insbesondere keine Erklärung für die auffällige Tatsache, daß das Pyrrol, im Gegensatz zu seinem stark basischen Dihydroprodukt (dem Pyrrolin), nicht die Eigenschaften einer Base besitzt[3]). Auch die Fähigkeit zur Komplexbildung mit Metallsalzen ist nach Schmitz-Dumont[4]) „mangels basischer Eigenschaften" sehr schwach ausgebildet.

Die von Bamberger[5]) aufgestellte hexazentrische Formel II, in der das N-Atom bereits als „5-wertig" erscheint, soll dies Verhalten des Pyrrols verständlich machen; sie soll außerdem zum Ausdruck bringen, daß die sprunghafte Funk-

[1]) D 26. Fr. Schmidt, Universität Gießen 1939.

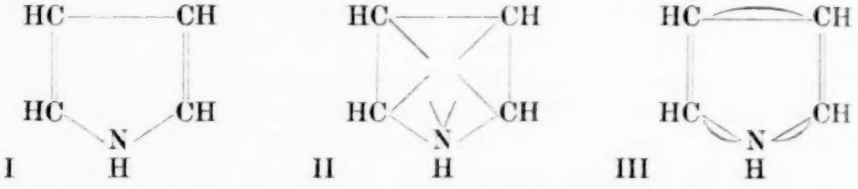
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **3**, 517 (1870).

[3]) Die sogenannten „Pikrate" der Pyrrole, ebenso der Indole und Carbazole, sind keine echten Salze, sondern nach P. Pfeiffer [„Organische Molekülverbindungen", 2. Aufl., S. 335, 344, 369 (1927)] Komplexverbindungen, die, auch ihrer tieferen Farbe entsprechend, den Additionsverbindungen des Trinitrobenzols usw. entsprechen; als solche sind sie mit den weiter unten beschriebenen Chinhydronen vergleichbar.

[4]) Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 226 (1929).

[5]) Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 1758 (1890); Liebigs Ann. Chem. **273**, 373 (1893).

tionsänderung, die bei der Anlagerung von 2H-Atomen an das Pyrrol eintritt (vgl. oben), ganz den analogen Erscheinungen bei Benzolabkömmlingen entspricht.



J. Thiele[6]) hat die hexazentrische Formel II abgelehnt, da das Pyrrol doch ganz das Verhalten einer ungesättigten Verbindung zeige[7]).

In der bald darauf von Ciamician[8]) aufgestellten Pyrrolformel III findet sich die Thielesche Parialvalenzlehre kombiniert mit der zuerst von Vorländer[9]) nachdrücklich vertretenen Anschauung, daß die basische Natur der Amine auf dem ungesättigten Zustand des 3-wertigen[10]) Stickstoffs beruht. Nach Ciamician (a. a. O.) erscheint das Pyrrol demnach „als ein fast neutrales Gebilde, da die Partialvalenzen der α,α'-Stellungen zum Teil jene der inneren Doppelbindung des Stickstoffatoms ausgleichen und die Additionsfähigkeit der Imingruppe für Säuren abschwächen werden".

---

[6]) Liebigs Ann. Chem. **306**, 141 (1899).

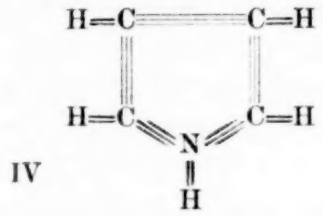
[7]) Auch Hans Fischer und Orth („Die Chemie des Pyrrols", I, 13, Leipzig 1934) vertreten den Standpunkt, daß das Pyrrol auf Grund seiner großen Reaktionsfähigkeit viel mehr dem Phenol als dem Benzol gleicht. In dem Lehrbuch d. org. Chemie von Meyer-Jacobson II, 3, S. 150, heißt es: „Die Iminogruppe des Pyrrolkerns bescheidet sich also nicht mit der Rolle eines Ringglieds, übt vielmehr auf die anderen Ringglieder (CH<) einen reaktivierenden Einfluß aus, wie er sonst erst von Substituenten auszugehen pflegt".

[8]) Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4253 (1904), zusammenfassender Vortrag.

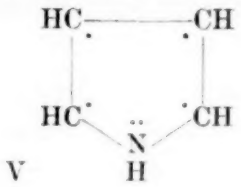
[9]) Liebigs Ann. Chem. **320**, 109, 115 (1902); dabei ist noch zu unterscheiden zwischen der „Oxydationsstufe 3" des Stickstoffs (in HNO_2) und der hier in Betracht kommenden „Reduktionsstufe 3".

[10]) Daß, wie in Formel III angenommen wird, das N-Atom einer Aminogruppe in ganz der gleichen Weise mit einer benachbarten Äthylenbindung in Konjugation treten kann wie 2 benachbarte Äthylenbindungen miteinander, hat sich auch aus den optischen (refraktometrischen) Messungen an ungesättigten Aminen von Brühl und besonders von K. v. Auwers ergeben; vgl. z. B. Liebigs Ann. Chem. **422**, 190 (1921) und Z. physik. Chem. **116**, 439 (1925).

In neuerer Zeit hat Rob. Müller[11]) eine Elektronenformel IV für das Pyrrol aufgestellt, die ganz der bekannten Benzolformel mit 3 Elektronen zwischen je 2 benachbarten C-Atomen entspricht und aufs beste die Forderungen der Oktetttheorie zu erfüllen scheint; leider enthält sie jedoch nur 25 Elektronen, während die Formel C_4H_5N deren 26 verlangt.



IV



V

In neuester Zeit haben G. B. Bonino, Manzoni-Ansidei und Pratesi[12]) sowie A. Stern und Klebs[13]) Versuche unternommen, mit physikalisch-chemischen Methoden (Studien der Raman-Spektren bzw. der Verbrennungswärmen) und unter Anwendung der neueren Erkenntnisse über Atom- und Molekülbau das Pyrrolproblem zu lösen. Sie kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, das zum mindesten das unsubstituierte Pyrrol keine echten Doppelbindungen enthält, und befürworten eine zuerst von Armit und Robinson[14]) erwogene „hexa-elektronische" Formel (etwa dem Symbol V entsprechend), worin die beiden ungebundenen Elektronen des N-Atoms mit den 4 p-Elektronen der (doppelt gebundenen) C-Atome ein „aromatisches Sextett" bilden, ähnlich wie es neuerdings im Benzol angenommen wird. Die Tatsache, daß die beiden, für die ungesättigte Natur eines Amins charakteristischen ungebundenen Elektronen des N-Atoms mit beansprucht werden, soll dann auch das Fehlen des basischen Charakters beim (unsubstituierten) Pyrrol erklären.

Die mehrfach methylierten (alkylierten) Pyrrole sind etwas deutlicher basisch. Tatsächlich zeigen sie auch, nach Bonino a. a. O. S. 39), schwach angedeutet die Raman-Frequenzen einer normalen Doppelbindung. Dem entspricht weiterhin, daß

[11]) „Der Aufbau der chemischen Verbindungen" S. 94 (1928), aus Sammlung chemischer u. chem.-techn. Vorträge, Stuttgart.

[12]) Z. physik. Chem. Abt. B, **22**, 33, 37 (1933).

[13]) Liebigs Ann. Chem. **500**, 102 (1933).

[14]) J. chem. Soc. (London) **127**, 1604 (1925).

nach Schmitz-Dumont[15]) das 2,4-Dimethylpyrrol, im Gegensatz zum Stammkörper, in der Lage ist, mit $SnCl_4$ eine normale Komplexverbindung zu geben. Wir müssen demnach annehmen, daß in den Methyl-pyrrolen die Beanspruchung (der „ungebundenen" Elektronen) des N-Atoms kleiner ist als im unsubstituierten Pyrrol. Dies ist nur zu erklären auf Grund der Annahme, daß die Restaffinitäten der doppelt gebundenen C-Atome des Pyrrolrings durch die scheinbar so gesättigten Methyl- (bzw. Alkyl-)Gruppen bis zu einem Grade in Anspruch genommen werden. Im übrigen ist die weitgehende Ähnlichkeit der modernen hexa-elektronischen mit der Bambergerschen hexazentrischen Formel, aber auch mit derjenigen von Ciamician recht beachtenswert.

Den älteren wie den neueren, modifizierten Pyrrolformeln ist gemeinsam, daß sie ein mit mehr als 3 Valenzen gebundenes N-Atom enthalten. Merkwürdigerweise ist bisher daraus niemals der naheliegende Schluß gezogen werden, daß das Pyrrol dann den Charakter eines Ammoniumradikals haben muß. Sowohl Bamberger wie Ciamician sprechen von dem „5-wertigen" Stickstoff des Pyrrols, obwohl doch ein N-Atom nie mit mehr als 4 Wertigkeiten an H-Atome oder Kohlenwasserstoffreste (homöopolar) gebunden sein kann.

Nach der unmodifizierten Formel I erscheint das Pyrrol als ein ringförmiges Divinylamin; ähnliche Divinylamine (mit 6- anstatt 5-gliedrigen Ringen) liegen vor in den sogenannten Dihydrodipyridylen (VI), die, wie Weitz zusammen mit R. Ludwig, Th. König, L. von Wistinghausen und K. Fischer[16]) gezeigt hat, in ausgesprochenem Maße das Verhalten von (2-wertigen) Ammoniumradikalen, entsprechend der Formel VII[17]), zeigen.

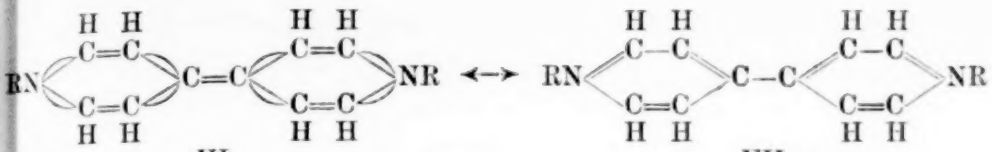
Ähnlich verhalten sich, da auch Arylreste einen gewissen ungesättigten Charakter haben, die Diaryl- und besonders die Triarylamine, und deren schwacher bzw. fast ganz fehlender

---

[15]) Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 226 (1929).

[16]) Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 395, 2864 (1922); **57**, 153 (1924); **59**, 432 (1926).

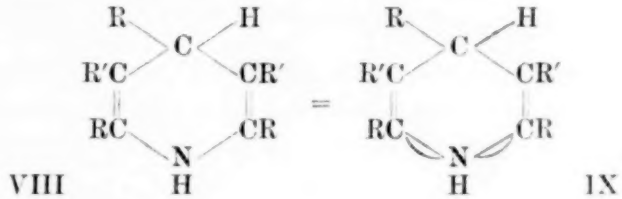
[17]) Wie früher ausgeführt [Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 400, 2869 (1922); **57**, 161 (1924)], entsprechen die tatsächlichen Bindungsverhältnisse einem Zwischenzustand zwischen den Extremformen VI und VII.



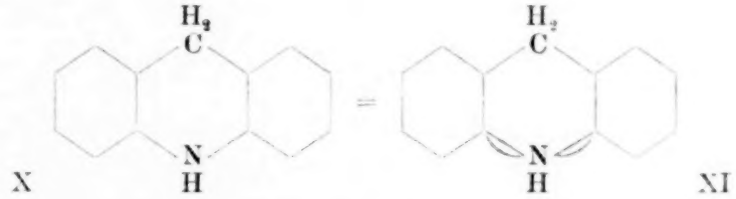
VI VII

„basischer Charakter" ist, wie Weitz und Schwechten[18]) gezeigt haben, nicht auf die sogenannte negative Natur der Arylreste zurückzuführen, sondern darauf, daß die für die Ammoniumsalzbildung benötigte freie Affinität des N-Atoms durch die Arylreste zu einem gewissen Betrag verbraucht ist[19]).

In diesem Zusammenhang sind auch die — bei der Hantzschschen Pyridinsynthese als Zwischenprodukt auftretenden — Dihydropyridine (VIII) zu erwähnen, die sich von den Pyridinen selber durch ihre Unlöslichkeit in Säuren so charakteristisch unterscheiden, ferner die Dihydroacridine (X), deren fehlende Basennatur immer als auffällig angesehen wird; in beiden Fällen ist, wie es die modifizierten Formeln IX bzw. XI andeuten sollen, der Grund für den fehlenden Basencharakter der gleiche wie beim Pyrrol usw.



VIII IX



X XI

Damit, daß die Divinyl-, Diaryl- und Triarylamine sich nicht mehr wie Amine verhalten, ist aber nicht gesagt, daß sie

---

[18]) Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2307 (1926).

[19]) Daß im Anilin, das ja auch schon wesentlich schwächer „basisch" ist als ein aliphatisches Amin, eine Wechselwirkung zwischen den ungebundenen Elektronen (im p-Zustand) des N-Atoms und dem aromatischen Ring stattfindet, läßt sich auch aus exakten Bestimmungen der Lichtabsorption ableiten. Vgl. Förster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 562 (1939).

überhaupt nicht mehr zur Salzbildung fähig sind. Es fehlt ihnen nur die Möglichkeit, ganze Säuremoleküle zu addieren; wenn sie, wie oben gesagt, die Natur von Ammoniumradikalen, also gleichsam von Metallen, haben, so müssen sie, wie diese, in der Lage sein, durch Addition von Säureradikalen in Salze überzugehen. An den Triarylaminen, besonders dem Tri-p-tolylamin, hat sich diese (für ein Amin recht merkwürdige) Art der Salzbildung[20]) tatsächlich verwirklichen lassen: Durch Addition von Chlortetroxyd (aus $AgClO_4$ + Jod) wurde das tiefblaue „Aminiumsalz" $[NAr_3]ClO_4$ erhalten, das seiner Zusammensetzung nach ein Radikal, seinem chemischen Verhalten nach ein echtes Salz ist.

Die Versuche, durch Einwirkung von $AgClO_4$ + Jod auf Pyrrol oder auf Methyl-pyrrole analoge radikalartige „Aminiumsalze", mit dem Kation $(C_4H_5N)^{\cdot}$[21]) und dgl. zu erhalten, waren leider bisher erfolglos; es entstanden amorphe, mißfarbene Produkte, die nicht das erwartete Verhalten zeigten und offenbar durch weitergehende Oxydation der Pyrrole entstanden waren.

Ein anderes Kriterium für den Ammonium- (oder allgemein für den Kationradikal-)Charakter einer organischen Verbindung ist, wie der eine von uns früher gezeigt hat[22]), ihre Fähigkeit, mit Chinonen (sogenannten Anionradikalen) tieffarbige, meist leicht dissoziierende Additionsprodukte, „Chinhydrone" zu geben. Wie a. a. O. ausgeführt ist, kommt die tiefe bzw. intensive Farbe der Chinhydrone daher, daß die grundsätzlich mögliche Salzbildung zwischen den beiden Komponenten, d. h. der Übergang des Elektrons oder der beiden Elektronen vom kationischen zum anionischen Teil, nicht vollständig zum Austrag gekommen ist.

[20]) E. Weitz u. H. W. Schwechten, a. a. O.

[21]) Diesem Kation $(C_4H_5N)^{\cdot}$ — mit nur 25 Elektronen — entspricht in Wirklichkeit die Oktettformel IV von Rob. Müller, und es hat einen gewissen Reiz, die Formel IV zu vergleichen mit den Elektronenformeln der Alkalimetallionen; in beiden Fällen wird ein neu hinzukommendes weiteres Elektron, für das in den Achterschalen kein Platz mehr ist, nur locker gebunden und bedingt eben den Charakter als 1-wertiges Kationradikal bzw. Metall.

[22]) E. Weitz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 545 (1928).

Durch die starke Polarisationswirkung von hochaktiven Oberflächen kann, wie wir kürzlich in anderem Zusammenhang gezeigt haben[23]), dieser Übergang der Elektronen in geeigneten Fällen erzwungen und so ein Chinhydron in ein (fast) farbloses Salz verwandelt werden.

Wenn also, nach unserer Auffassung, das Pyrrol die Natur eines Ammoniumradikals besitzt, so muß es mit Chinonen tieffarbige Chinhydrone bilden. Dies ist tatsächlich der Fall, und zwar besonders ausgeprägt bei den alkylsubstituierten Pyrrolen. Daß es sich hierbei um wirkliche Chinhydrone handelt, zeigt sich beim Verdünnen ihrer Lösungen: es tritt sofort wieder Dissoziation in die Komponenten ein, d. h. die Farbe verschwindet. In festem Zustand konnten bisher nur die folgenden, aus methylierten Pyrrolen (am besten 1,2,5-Trimethylpyrrol) und halogensubstituierten Chinonen aufgebauten Chinhydrone erhalten werden, — bronzeglänzende Kriställchen, die meist der Zusammensetzung 1 Pyrrol : 1 Chinon entsprachen:

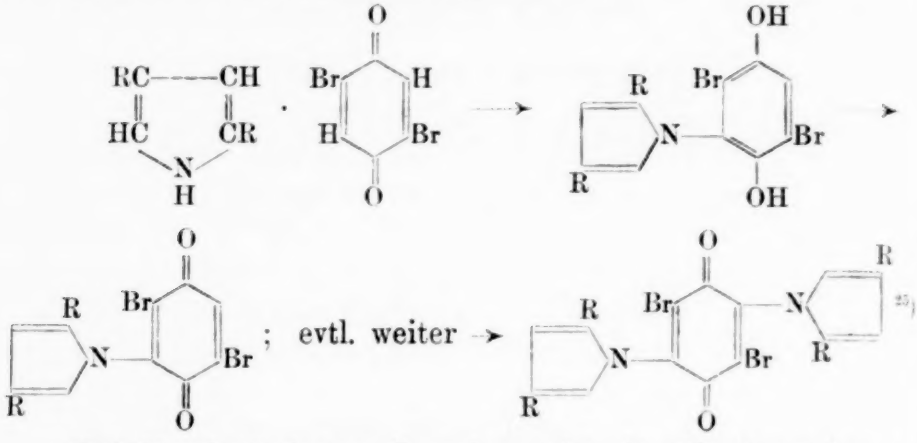
1,2,5-Trimethylpyrrol	+	Chloranil (1 : 1)
„	+	2,6-Dichlor-p-benzochinon (1 : 1)
„	+	2,5-Dibrom-p-benzochinon (2 : 3?)
„	+	2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 (1 : 1)
2,5-Dimethylpyrrol	+	Chloranil (1 : 1)
„	+	2,6-Dichlor-p-benzochinon (1 : 1)
„	+	2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 (3 : 2?)
2,4-Dimethylpyrrol	+	2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 (1 : 1)

Das Auftreten von Farbe beim Zusammengeben von Pyrrolen und Chinonen ist bereits bekannt[24]), aber nicht als Chinhydronfarbe gedeutet worden. Meist wurden die Färbungen bei der Darstellung der, den bekannten Anilidochinonen analog gebildeten, Pyrrol–Chinon-Farbstoffe beobachtet; ihrer Verschiedenheit von der Farbe der endgültigen Kondensationsprodukte (vgl. die Tabelle S. 231) wurde jedoch offenbar nicht die nötige Beachtung geschenkt. Der Reaktionsverlauf bei der eigentlichen Farbstoffbildung ist also derart, daß zuerst Addition der Komponenten (Chinhydronbildung) erfolgt, danach Kondensation unter Bildung der Leukoverbindung, die zum Schluß durch Oxydation mittels überschüssigen Chinons (oder Benzopersäure oder, wie wir feststellen konnten, unter Um-

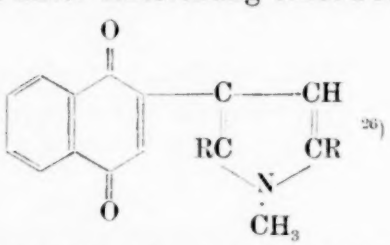
[23]) E. Weitz, Fr. Schmidt u. J. Singer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 71 (1941).

[24]) Vgl. z. B. R. Ciusa, Gazz. chim. ital. **41**, 667 (1911).

ständen auch mit Wasserstoffsuperoxyd oder Luftsauerstoff) in den eigentlichen Farbstoff übergeht, z. B.



Bei N-substituierten Pyrrolen tritt die Kondensation in β-Stellung ein, z. B. unter Entstehung eines Produkts der Formel



Das Bestreben der Pyrrole, sich mit Chinonen unter Farbstoffbildung zu kondensieren, stand, ebenso wie ihre leichte Oxydierbarkeit, gerade der Darstellung der Chinhydrone oft hindernd im Wege. So konnten wir in manchen Fällen, z. B. mit Naphthazarin- und Chinizarin-chinon[27], nur bei sehr tiefer Temperatur (Aceton–Kohlensäure, -78^0) Chinhydronfärbungen beobachten; Erwärmen auf 0^0 verursachte sofort weitgehende Veränderung (Oxydation oder Farbstoffbildung). Wie stark die Oxydationswirkung der Chinonkomponente die Beständigkeit eines Chinhydrons beeinflußt, zeigt sich auch sehr deutlich bei dem besonders leicht oxydierbaren 2,3,4,5-Tetramethylpyrrol, wo die Beständigkeit der Chinhydronlösung vom schwach oxydierend wirkenden Thymochinon über das Chloranil zum Naphthodichinon hin stark abnimmt.

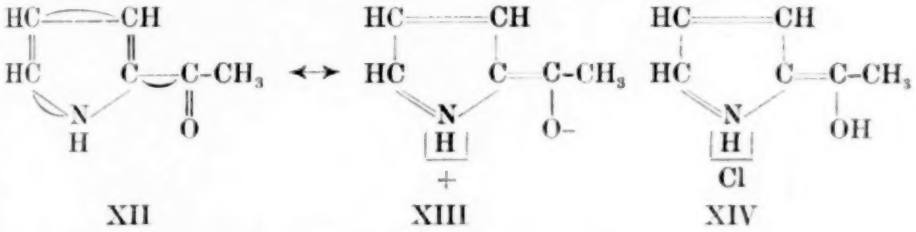
[25] E. Zaucker, Diss. T. H. München 1928.

[26] P. Pratesi, Gazz. chim. ital. **66**, 215 (1936).

[27] Diese beiden Chinone sind als besonders starke Oxydationsmittel bekannt.

Einführung von Methylgruppen in das Pyrrolmolekül verursacht allgemein Vertiefung der Chinhydronfarbe. Während z. B. das unsubstituierte Pyrrol mit Chloranil eine tiefbraune Lösung gibt, zeigen Di- und Trimethylpyrrole unter denselben Bedingungen intensiv blaue Farbe. Substituenten zweiter Art bewirken starke Farbaufhellung, wobei natürlich der Einfluß der Methylgruppen der gleiche bleibt wie vorher. Die Lösung von α-Acetylpyrrol + Chloranil ist nur schwach braungelb, die des Trimethylacetylpyrrols mit Chloranil dagegen wieder grünstichig blau, wenn auch nicht sehr intensiv. Der 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dicarbonsäureester gibt mit Chloranil in Aceton nur eine braune Färbung.

Die offensichtlich starke Herabsetzung des Ammoniumradikalcharakters der Pyrrole durch Einführung von CO-Gruppen findet ihre einleuchtende Erklärung in der Annahme, daß sich, z. B. beim α-Acetylpyrrol, ein Dipol herausbildet, d. h. daß der Absättigungszustand des Moleküls zwischen den beiden Extremformeln XII und XIII liegt. Als Dipol gibt das α-Acetylpyrrol



XII XIII XIV

glatt eine Komplexverbindung mit Silberperchlorat[28]), die einwandfrei verschieden ist von dem Silbersalz des Acetylpyrrols nach Oddo[29]); ferner bildet es nach Schmitz-Dumont[30]) eine normale $SnCl_4$-Verbindung. Auch Säuren können, wenigstens grundsätzlich, unter Bildung einer Verbindung XIV addiert werden. Aus der Tatsache, daß die Pyrrolaldehyde nicht mehr alle Aldehydreaktionen geben, hatten seinerzeit Angeli[31]) sowie Alessandri[32])

[28]) Nach E. Weitz u. H.-W. Schwechten [Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 542 (1928)] zeigen derartige Dipole allgemein die Eigenschaft, mit $AgClO_4$, $Cu(NO_3)_2$ und ähnlichen Schwermetallsalzen Komplexverbindungen zu geben; vgl. auch H. Korn, Dissert. Univ. Gießen 1939.

[29]) Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1012 (1911).

[30]) Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 228 (1929).

[31]) Rend. Acc. Linc. (5) **17**, II, 360 (1908); desgl. **24**, II, 194 (1915).

[32]) Rend. Acc. Linc. (5) **23**, II, 93 (1914).

geschlossen, daß z. B. der α-Aldehyd (XV) in der tautomeren Oxymethylenform XVI reagiere; nachdem jedoch Hans Fischer

XV XVI

und Smeykal[33]) später gefunden haben, daß auch N-Alkylpyrrolaldehyde die gleiche Behinderung zeigen, obwohl hier eine Oxymethylenform unmöglich ist, liegt es nahe, das anormale Verhalten der Pyrrolaldehyde durch eine Dipolformel (analog XIII) zu erklären. Nach Bonino, Manzoni-Ansidei und Pratesi[34]) erscheint in denjenigen Pyrrolverbindungen, die eine CO-Gruppe in α-Stellung enthalten, die Raman-Frequenz dieser Gruppe stark gestört. Ihrer Ansicht nach muß man annehmen, daß die Ursache dieser Erscheinung in den „elektrischen und quantenmechanischen Eigenschaften des Stickstoffatoms ... zu suchen ist". — Die Dipolformel wird diesem besonderen Zustand des N-Atoms vollauf gerecht.

In den vom Pyrrol abgeleiteten kondensierten Ringsystemen Indol und Carbazol finden wir das allgemeine Verhalten des Pyrrols, insbesondere das Fehlen der Basennatur[35]), als Folge ihres Ammoniumradikalcharakters, wieder. Erwartungsgemäß bilden sowohl die Indole wie die Carbazole mit Chinonen intensiv farbige Chinhydrone[36]). Diese unterscheiden sich aber von den Chinhydronen der Pyrrole in charakteristischer Weise: Entsprechend der Energieverringerung (Absättigung), die der Pyrrolring durch den Einbau seiner einen oder beider Doppelbindungen in den Benzolring erfährt, sind das Indol und

[33]) Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2368 (1923).

[34]) Z. physik. Chem. Abt. B **25**, 358 362 (1934).

[35]) Nach Schmitz-Dumont, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 466 (1929), gibt das Indol im Gegensatz zum Pyrrol eine normale Komplexverbindung mit $SnCl_4$; die darin zutage tretende größere Additionsfähigkeit ist nach seiner Auffassung gleichbedeutend mit einer stärkeren Basizität. Dafür ist dann natürlich der Ammoniumcharakter und überhaupt die allgemeine Reaktionsfähigkeit im Indol nicht unerheblich abgeschwächt.

[36]) R. Ciusa hat schon i. J. 1911 [Gazz. chim. ital. **41**, 667 (1911)] gefunden, daß verschiedene Indole und das Carbazol mit Chloranil (in warmer ätherischer Lösung) Färbungen geben.

besonders das Carbazol gegen Oxydation, also auch in ihren Chinhydronen gegen die Oxydationswirkung der Chinone, einigermaßen geschützt; darum sind die Chinhydrone der beiden kondensierten Pyrrolringsysteme in festem Zustand und in konz. Lösung auch bei Zimmertemperatur auffallend beständig. (Eine Tabelle der Lösungsfarben vgl. S. 231).

Andererseits bedeutet jedoch die größere Stabilität auch eine Verringerung der sonstigen Reaktionsfähigkeit des Indols und Carbazols. Beide Verbindungen sind als Ammoniumradikale edler, vermögen daher Chinone (Anionradikale) weniger fest zu binden, und ihre Chinhydrone zerfallen, z. B. beim Verdünnen ihrer Lösungen, leicht in die Komponenten. Selbst die Gitterkräfte der einzelnen Komponenten können den Zerfall der Chinhydrone schon verursachen: nach P. Pfeiffer[37]) gibt Carbazol, mit Chloranil ohne Lösungsmittel erhitzt, eine dunkelviolette Schmelze; diese verblaßt jedoch beim Abkühlen vollkommen.

Krystallisierte, in festem Zustand ganz beständige (in Lösung leicht dissoziierende) Chinhydrone erhielten wir dementsprechend nur mit den unedelsten, stärkst oxydierend wirkenden Chinonen, nämlich mit Napthazarin- und Chinizarinchinon (die auf Pyrrole schnell unter vollkommener Zerstörung einwirken), und zwar vom Indol, Carbazol, N-Methyl-, N-Äthyl- und N-Phenyl-carbazol. Eine tief violette Verbindung von Carbazol mit 2,7-Dinitroanthrachinon, die in die gleiche Körperklasse gehört, ist von Börnstein[38]) und Mitarbeitern dargestellt worden.

In diesem Zusammenhang muß auch noch auf die Veränderung eingegangen werden, die das Pyrrol und seine Abkömmlinge unter dem Einfluß von Säuren erleiden und die gewöhnlich in einer Polymerisation zu Di- bzw. Trimeren besteht. Diese Polymerisation tritt nach Hans Fischer und Orth[39]) gerade bei denjenigen Pyrrolen in den Vordergrund,

[37]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 427 (1922).

[38]) Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2815 (1926); vgl. auch die Verbindungen von Carbazol mit Phenanthren-chinon bzw. 2,7-Dinitrophenanthrenchinon, die zum Nachweis von Carbazol im Rohanthracen dienen. Beilsteins Handbuch 4. Aufl. XX, 435.

[39]) „Die Chemie des Pyrrols", I, S. 8 (Leipzig 1934).

deren Eignung zur Salzbildung am schwächsten, d. h. deren Ammoniumcharakter am stärksten ausgeprägt ist; sowohl Alkylgruppen, die den basischen Charakter verstärken, wie auch CO-haltige Reste, die — nach den vorangegangenen Ausführungen — die Herausbildung eines Dipols verursachen, verhindern oder verlangsamen die Polymerierbarkeit; d. h. diejenigen Einflüsse, die den Radikalcharakter der Pyrrole abschwächen, erhöhen deren Beständigkeit gegenüber Säuren.

Wir glauben dafür folgende Erklärung geben zu können: Von einem Stoff, der ein Ammoniumradikal und nicht allzu edel ist[40]), kann man erwarten, daß er wie ein unedles Metall sich mit Säuren unter Bildung von Salz und Freiwerden von Wasserstoff umsetzt. Tatsächlich reagieren z. B. die Tetraarylhydrazine, die nach Weitz und Schwechten[41]) ebenfalls das Verhalten von Ammoniumradikalen haben, mit Säuren in dieser Weise, unter Bildung von „Hydraziniumsalz" $[Ar_2N—NAr_2]X$; dabei wird jedoch der Wasserstoff nicht als solcher frei, sondern reduziert einen Teil des Hydrazins zum Diarylamin. In ähnlicher Weise wird der Dihydrolutidindicarbonsäureester durch kalte konz. HCl in ein Gemisch von salzsaurem Lutidin- und Hexahydrolutidin-dicarbonsäureester umgewandelt[42]). Man kann daher mit einiger Berechtigung annehmen, daß auch die so überaus reaktionsfähigen Pyrrole mit Säuren primär unter Addition des Säurerestes, d. h. Entstehung von (unbeständigen) „Aminiumsalzen" reagieren, daß der dabei frei werdende Wasserstoff sich im statu nascendi an ein anderes Pyrrolmolekül unter Bildung eines radikalartigen Produkts anlagert und schließlich mehrere Moleküle dieses Zwischenprodukts etwa nach Art der Pinakonbildung sich zu einem Dimeren usw. zusammenschließen. So ist auch verständlich, daß beim Indol[43]), dessen Amin-eigenschaften etwas stärker ausgebildet sind, die „Polymerisation" durch Mineralsäuren langsamer verläuft als beim Pyrrol und daß das N-Methylindol, dessen Basen-

[40]) Die Triarylamine (vgl. Weitz u. Schwechten, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2307 [1926]) sind so edel, daß sie durch (nicht oxydierend wirkende) Säuren nicht verändert werden und auch keine Jodide bilden.

[41]) Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1203 (1927).

[42]) Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie II, **3**, 889.

[43]) Vgl. Schmitz-Dumont, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 466 (1929).

charakter weiter gesteigert ist, von kalter konz. HCl ohne Zersetzung („Polymerisation") gelöst wird. Das Carbazol, in dem die beiden Vinylgruppen des Pyrrols in je einen Benzolkern eingebaut sind, wird — entsprechend der schweren Hydrierbarkeit des letzteren durch nascierenden Wasserstoff — von Säuren überhaupt nicht mehr verändert.

Gelegentlich anderer Versuche, in denen flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel für organische Stoffe verwandt wurde, fanden wir, daß gerade solche ungesättigte Verbindungen, denen eine gewisse Kationradikalnatur zugeschrieben werden kann, sich in SO_2 unter Auftreten von Farbe lösen. Schon Walden[44]) hat die auffällige Färbung der SO_2-Lösungen mancher organischen Stoffe beobachtet und auf die Möglichkeit hingewiesen, daß diese eventuell „zur Aufklärung von Konstitutionsfragen scheinbar indifferenter und analog gebauter Stoffe" verwandt werden kann. Ihrer chemischen Natur entsprechend geben die Pyrrole, Indole und Carbazole in flüssigem SO_2 z. T. recht intensive Färbungen, wobei der Einfluß der Substituenten insofern wieder in charakteristischer Weise hervortritt, als Acetylgruppen und Carbäthoxygruppen eine beträchtliche Aufhellung verursachen, Methylgruppen dagegen eine Vertiefung. In zwei Fällen konnten sogar feste SO_2-Verbindungen (die natürlich ziemlich leicht dissoziieren) isoliert werden, und zwar vom 1,2,5-Trimethylpyrrol (tiefrot) und vom N-Phenylcarbazol (gelb), je mit 1 Mol. SO_2. Wenn wir die Färbung der SO_2-Lösungen bzw. -Verbindungen mit den Chinhydronfärbungen in Parallele setzen, so würde das bedeuten, daß das SO_2 hier gewissermaßen die Rolle eines Anionradikals[45]) spielt. In stark ausgeprägtem Maße kommt diese Rolle dem Tetranitromethan zu, von dem bekannt ist, daß es mit vielen ungesättigten organischen Substanzen — und zwar sind es wieder gerade die kationradikalartigen — auffällige Färbungen gibt; mit den Pyrrolen reagiert Tetranitromethan in der Kälte unter Explosion.

[44]) Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2864 (1899); dort ist auch die gelbe Farbe der Lösung des Carbazols erwähnt.

[45]) Tatsächlich ist flüssiges SO_2 durchaus nicht, wie die H_2SO_3, in den meisten Fällen ein Reduktionsmittel; vielmehr oxydiert es z. B. HJ-Gas augenblicklich zu freiem Jod.

Beschreibung der Versuche

I. Chinhydrone der Pyrrole[46])

1,2,5-Trimethylpyrrol + Chloranil (1:1)

Eine Suspension von 0,3 g feinstgepulvertem Chloranil in 1 ccm Aceton wird mit 0,5 ccm Trimethylpyrrol versetzt und 5 Minuten unter öfterem Umrühren in Kältemischung gekühlt. Aus der tiefblauen Lösung, die sich später verfärbt, scheiden sich dunkle Kryställchen aus, die abgesaugt, scharf abgepreßt und unter Umständen sehr vorsichtig mit tiefgekühltem Äther gewaschen werden[47]). Braune, bronzeglänzende Stäbchen.

0,0567 g Subst. (mit Äther gewaschen): 0,0951 g AgCl. — 0,0716 g Subst. (nicht gewaschen): 0,1193 g AgCl.

$C_7H_{11}N.C_6O_2Cl_4$ Ber. Cl 39,95 Gef. Cl 41,49, 37,59

Beim Übergießen mit wenig Äther löst sich das Chinhydron zum Teil mit blauer Farbe. Bei weiterer Zugabe von Äther verschwindet die Färbung, das Pyrrol wird gelöst und der größte Teil des schwerlöslichen Chloranils bleibt zurück; es wurde identifiziert durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzp.: 290°.

Beim Liegen an der Luft verliert die Substanz gleichfalls das Pyrrol unter Zurücklassen von Chloranil.

0,0300 g des Chinhydrons verlieren i. V. über H_2SO_4 0,0090 g; ber. Pyrrol 0,0092 g.

1,2,5-Trimethylpyrrol + 2,6-Dichlor-p-benzochinon (1:1)

Darstellung wie oben angegeben. Tief violettblaue Lösung. Braune, bronzeglänzende Stäbchen.

---

[46]) Bei allen von uns beschriebenen Chinhydronen — auch denen der Indol- und der Carbazol-Reihe — überzeugten wir uns davon, daß sie in genügend verd. Lösung unter Verschwinden der Farbe in die Komponenten zerfallen.

[47]) Da beim Waschen der Chinhydrone sehr leicht Dissoziation in die Komponenten eintrat, wurden die Substanzen meist nur zwischen Filtrierpapier scharf vom überschüssig anhaftenden Pyrrol abgepreßt; so erklärt sich der fast stets zu niedrige Cl-Wert der Analysen. Aus demselben Grunde waren auch die Schmelzpunkte schwankend; da es sich außerdem meist um Zersetzungspunkte handelt, sind Angaben darüber oft weggelassen.

0,1870 g Subst.: 0,1834 g AgCl.

$C_7H_{11}N.C_6H_2O_2Cl_2$ Ber. Cl 24,78 Gef. Cl 24,26

Beim Liegen an der Luft färben sich die bronzeglänzenden Krystalle grünschimmernd und sind dann unlöslich in Äther, löslich in Aceton mit brauner Farbe.

1,2,5-Trimethylpyrrol + 2,5-Dibrom-p-benzochinon (2:3?)

Darstellung wie oben. Violettblaue Lösung. Braune, bronzeglänzende Nädelchen.

0,3920 g Subst.: 0,4223 g AgBr. — 0,2060 g Subst.: 0,2245 g AgBr.

$2C_7H_{11}N.3C_6H_2O_2Br_2$ Ber. Br 47,20 Gef. Br 45,84, 46,38

$C_7H_{11}N.C_6H_2O_2Br_2$ Ber. Br 33,64

1,2,5-Trimethylpyrrol + 2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 (1:1)

0,3 g Chinon werden in 1 ccm Aceton suspendiert und nach Zugabe von 0,5 ccm des Pyrrols 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur[48]) unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Rotviolette Lösung. Braunschwarze Kryställchen mit violettem Glanz.

0,2095 g Subst.: 0,1778 g AgCl.

$C_7H_{11}N.C_{10}H_4O_2Cl_2$ Ber. Cl 21,10 Gef. Cl 20,99

Verliert an der Luft sehr leicht Pyrrol, auch beim Übergießen mit Äther.

2,5-Dimethylpyrrol + Chloranil (1:1)

Darstellung und Eigenschaften wie beim Trimethylpyrrol–Chloranil. Tief blaue Lösung. Braune, bronzeglänzende Stäbchen.

0,2207 g Subst.: 0,3492 g AgCl.

$C_6H_9N.C_6O_2Cl_4$ Ber. Cl 41,60 Gef. Cl 39,14

2,5-Dimethylpyrrol + 2,6-Dichlor-p-benzochinon (1:1)

Darstellung und Eigenschaften wie oben. Violettblaue Lösung. Braune, bronzeglänzende Stäbchen.

0,1122 g Subst.: 0,1171 g AgCl.

$C_6H_9N.C_6H_2O_2Cl_2$ Ber. Cl 26,07 Gef. Cl 25,82

[48]) Dieses Chinhydron ist in Lösung wesentlich beständiger als die anderen, entsprechend dem niedrigeren Oxydationspotential des Dichlornaphthochinons.

2,5-Dimethylpyrrol + 2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 (3:2?)

Darstellung und Eigenschaften wie beim Trimethylpyrrol-Dichlornaphthochinon. Violettrote Lösung. Schwarzbraune, würfelige Kryställchen; bei durchfallendem Licht unter dem Mikroskop granatfarben.

0,3213 g Subst.: 0,2377 g AgCl.

$3C_6H_9N.2C_{10}H_4O_2Cl_2$	Ber. Cl 19,20	Gef. Cl 18,30
$C_6H_9N.C_{10}H_4O_2Cl_2$	Ber. „ 22,03	

2,4-Dimethylpyrrol + 2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 (1:1)

5 g Chinon werden in 20 ccm Petroläther (Sdp. 70—90°) suspendiert und in Kältemischung gekühlt. Die mit 10 ccm Pyrrol versetzte, rotviolette Lösung wird öfters umgerührt und 20 Minuten in der Kältemischung belassen. Zur Vermeidung einer Oxydation durch Luftsauerstoff wird in indifferenter Atmosphäre (Stickstoff) gearbeitet. Das ausgefallene Chinhydron wird schnell abgesaugt und das überschüssige Pyrrol zwischen gehärtetem Filtrierpapier abgepreßt. Sehr feine braune Nädelchen. Ausbeute: fast 6 g.

0,2133 g Subst.: 0,1759 g AgCl.

$C_6H_9N.C_{10}H_4O_2Cl_2$	Ber. Cl 22,03	Gef. Cl 20,47

Die Molekülverbindung verliert an der Luft das Pyrrol. Bei längerem Liegen wandelt sie sich z. T. in einen Farbstoff um, der sich in Äther mit violetter bis blauer Farbe löst.

Regenerierung des 2,4-Dimethylpyrrols und des 2,3-Dichlornaphthochinons: 5,5 g der Molekülverbindung werden mit 50 ccm Äther übergossen und in Kältemischung gekühlt. Das schwer lösliche Chinon wird abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausbeute: 3,1 g (=67%), fast rein. Aus dem Filtrat läßt sich das Pyrrol mit feuchtätherischer Pikrinsäurelösung als gelbes Pikrat fällen; Ausbeute: fast 3,0 g (=50%). Schmelzpunkt des Pikrates nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol: 90—91°.

Verhalten des 2,3,4,5-Tetramethylpyrrols[49])

Tetramethylpyrrol gab mit keinem Chinon feste Chinhydrone; bei tiefen Temperaturen wurden folgende (sehr unbeständige) Chinhydronfärbungen in Acetonlösung beobachtet:

[49]) Für die Überlassung des Tetramethylpyrrols sind wir Herrn Professor Hans Fischer, München, zu großem Dank verpflichtet.

Mit Chloranil bei — 78° blaue Färbung,
„ p-Benzochinon — 78° violette Färbung,
„ Thymochinon bei 0° violettstichig braune Färbung (etwas beständig!),
„ Naphthodichinon blaue, auch bei — 78° sehr unbeständige Färbung.

Bei Zimmertemperatur trat in allen Fällen schnelle Zersetzung (Braunfärbung) ein.

Mit SO_2 entsteht eine unbeständige Rotfärbung.

II. Chinhydrone des Indols

Indol + Naphthodichinon (1:1)

Eine Lösung von 4 g Indol in 5 ccm Aceton wird zu einer Suspension von 1 g Naphthodichinon in 5 ccm Aceton gegeben; die Lösung färbt sich violett. Nach 5 Minuten wird abgesaugt und die entstandenen schwarzen Kryställchen sehr vorsichtig (kurz) mit gekühltem Äther gewaschen. Schmelzpunkt: undeutlich, bei 110—115° beginnt Zersetzung.

Zur Analyse wird eine gewogene Menge der Molekülverbindung mit 50 ccm reinem Eisessig, dem 1 g KJ (vorher in möglichst wenig Wasser gelöst) zugefügt ist, in einer Pulverflasche von 250 ccm Inhalt 15—20 Minuten auf der Maschine geschüttelt, bis keine dunklen Teilchen der Molekülverbindung mehr zu erkennen sind. Dann wird mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und unter Zugabe von Stärke mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert (bei einiger Übung läßt sich der Umschlag von der violetten Mischfarbe nach Rot leicht erkennen).

0,1218 g Subst. verbr. 7,5 ccm 0,1 n-Thiosulfat; ber. für $C_8N_7N.C_{10}H_4O_4$: 7,98 ccm.

Regenerierung des Indols und des Naphthodichinons aus ihrer Molekülverbindung: 0,9 g der Substanz werden so lange mit Aceton aufgeschlämmt, bis nur noch die schwer löslichen helleren Krystalle des Chinons zu erkennen sind. Dann wird vom Chinon abfiltriert. Ausbeute: 0,5 g = 90%. Das Filtrat, welches das leicht lösliche Indol enthält, wird eingedunstet und danach in Äther aufgenommen. Beim Versetzen mit feuchter ätherischer Pikrinsäurelösung fällt das rote Indol-pikrat in feinen Nädelchen aus.

Indol + Chinizarinchinon (2:1)

Darstellung wie oben. Schmutzig violette Lösung. Blauschwarze Kryställchen, die vorsichtig mit Petroläther gewaschen werden. Schmelzpunkt undeutlich, bei 105—110° beginnende Zersetzung.

Da nach der Titrations-methode keine übereinstimmenden Analysenwerte erhalten werden konnten, wurde in diesem Falle der Stickstoffgehalt (nach Dumas) ermittelt.

0,2217 g Subst.: 11,5 ccm N_2 (21°; 751 mm).

$2C_8H_7N.C_{14}H_6O_4$ Ber. N 5,93 Gef. N 5,90

Regenerierung des Indols und des Chinizarinchinons aus ihrer Molekularverbindung: 1 g der Molekülverbindung wird in 10 ccm Aceton suspendiert. Nach Zugabe von 10 ccm Petroläther wird das schwer lösliche Chinon abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute: 0,4 g = 80%. Das Filtrat wird eingedunstet und das zurückbleibende Indol (0,4 g, verunreinigt) durch Umkrystallisieren gereinigt. Identifiziert als Pikrat.

Das α-Methylindol und das β-Methylindol gaben keine festen Chinhydrone, sondern nur Chinhydronfärbungen in Lösung.

III. Chinhydrone des Carbazols

Carbazol + Naphthodichinon (2:1)

Schüttelt man eine Suspension von Carbazol und Naphthodichinon in wenig Benzol oder einem sonstigen Lösungsmittel, so erscheinen nach 1—2 Minuten dichte Büschel äußerst feiner, fadenförmiger Nadeln von intensiv grüner Farbe; in dem Maße wie die grünen Nadeln erscheinen, verschwinden die Krystalle des Carbazols und des Chinons. Zur Darstellung des Chinhydrons vereinigt man die Lösungen von 3,4 g Carbazol und 1,9 g Naphthodichinon in möglichst wenig Nitrobenzol von 50—60° und filtriert heiß. Aus der dunklen, undurchsichtigen Lösung scheiden sich bei langsamem Erkalten prachtvoll dunkelgrüne, lange, verfilzte Nadeln der Molekülverbindung aus, die nach dem Absaugen zur Entfernung des anhaftenden Nitrobenzols mit wenig, in Kältemischung gekühltem, absolutem Äther gewaschen werden. Ausbeute: 3 g. Bei unvorsichtigem Arbeiten, vor allem bei zu langem Waschen, zerfällt ein Teil des grünen Chinhydrons wieder in seine Komponenten, so daß die schwach gelben Krystalle des Naphthodichinons ausgelesen werden können. Schmelzpunkt undeutlich, bei 150—155° beginnt Zersetzung.

0,1485 g Subst. (mit JK in Eisessig, wie oben) verbr. 5,7 ccm 0,1 n-Thiosulfat; ber. für $2C_{12}H_9N.C_{10}H_4O_4$: 5,68 ccm.

Regenerierung des Carbazols und des Naphthodichonins aus dem Chinhydron: 3,0 g Substanz wurden mit 20 ccm Äthanol angeschlämmt, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und SO_2 eingeleitet. Das durch Reduktion des Naphthodichinons entstandene

Naphthazarin wurde unter Erwärmen in verdünnter Natronlauge gelöst und vom Carbazol abfiltriert. Letzteres zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol den Schmp. 238° und gab wiederum mit Naphthodichinon das grüne Chinhydron. Ausbeute: 0,9 g = 60%.

Zur Regenerierung der Chinonkomponente wird das Chinhydron auf dem Filter mit Aceton übergossen, bis das Carbazol gelöst ist und das schwerer lösliche Chinon z. T. zurückbleibt. Ausbeute etwa 0,3 g = 30%.

Carbazol + Chinizarinchinon (1:1)

1,7 g Carbazol werden in möglichst wenig heißem Aceton gelöst, desgl. 2,4 g Chinizarinchinon. Nach dem Zusammengeben der beiden Lösungen filtriert man heiß und läßt erkalten. Aus der braunen Lösung scheidet sich das grüne Chinhydron in Form von Büscheln sehr feiner Nädelchen ab, die vorsichtig mit Äther gewaschen werden. Ausbeute: 1,2 g. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen weitere 0,7—0,9 g gewinnen. Schmelzpunkt undeutlich, bei 150—155° beginnt Zersetzung.

0,1260 g Subst. (mit JK wie oben) verbr. 6,3 ccm 0,1 n-Thiosulfat; ber. für $C_{12}H_9N.C_{14}H_6O_4$: 6,22 ccm.

Regenerierung des Carbazols und des Chinizarinchinons aus dem Chinhydron: Isolierung des Carbazols wie oben angegeben. Zur Wiedergewinnung des Chinons wird in Aceton gelöst und das Chinizarinchinon mit Petroläther ausgefällt.

N-Methyl-carbazol + Naphthodichinon (1:1)

1,0 g Chinon wird in 20 ccm Benzol suspendiert und die gesättigte Lösung von 2 g Methylcarbazol in Benzol dazu gegeben. Nach 2stündigem Stehen saugt man die entstandenen schwarzen Krystalle ab; zur Reinigung kann man aus methylcarbazol-haltigem Benzol vorsichtig bei höchstens 65—70° umkrystallisieren und vorsichtig mit gekühltem Äther waschen. Feine Kryställchen mit blauschwarzem Oberflächenglanz. Ausbeute: 0,4 g. Schmp. 150—160° unter Zersetzung.

0,1064 g Subst. (mit JK wie oben) verbr. 5,8 ccm 0,1 n-Thiosulfat; ber. für $C_{13}H_{11}N.C_{10}H_4O_4$: 5,76 ccm.

N-Methyl-carbazol + Chinizarinchinon (1:1)

Zu 1 g Chinon, in 15 ccm Aceton suspendiert, gibt man die gesättigte Lösung von 2 g Methylcarbazol in Aceton, erwärmt bis zum beginnenden Sieden und filtriert heiß. Aus der erkalteten braunen Lösung scheiden sich schwarze Kryställchen ab, die mit wenig gekühltem Äther vorsichtig gewaschen werden. Ausbeute: 0,4—0,5 g. Schmp. 145—155° unter Zersetzung.

0,1464 g Subst. (mit JK wie oben) verbr. 6,7 ccm 0,1 n.Thiosulfat; ber. für $C_{13}H_{11}N.C_{14}H_6O_4$: 6,98 ccm.

N-Äthyl-carbazol + Chinizarinchinon (1:1)

1 g Chinon wird in der eben genügenden Menge siedenden Acetons gelöst und durch schnelles Abkühlen in feine Verteilung gebracht. Nach Zugabe von 3 g (festem) Äthylcarbazol färbt sich die Lösung braunviolett, später braun. Man läßt an der Luft eindunsten, bis schwarze Kryställchen erscheinen, erhitzt dann bis zum beginnenden Sieden und filtriert heiß. Aus der undurchsichtig dunklen Lösung scheiden sich beim Erkalten glänzende blauschwarze Stäbchen ab, die vorsichtig mit wenig Petroläther gewaschen werden. Ausbeute: 0,4—0,5 g. Schmelzpunkt 145—150° unter Zersetzung.

0,1184 g Subst. (mit JK wie oben) verbr. 5,7 ccm 0,1 n-Thiosulfat; ber. für $C_{14}H_{13}N.C_{14}H_6O_4$: 5,46 ccm.

Aus N-Äthyl-carbazol und Naphthodichinon konnte keine Molekülverbindung isoliert werden. Die Farbe der Chinhydronlösung ist blau.

N-Phenylcarbazol und Naphthodichinon geben aus Acetonlösung blauschwarze Krystalle des Chinhydrons, das bei 160 bis 170° unter Zersetzung schmilzt und in Lösung leicht dissoziiert.

N-Phenylcarbazol und Chinizarinchinon geben aus heißer Acetonlösung dunkel stahlblaue Krystalle des Chinhydrons: Schmp. 175—185° unter Zersetzung; dissoziiert leicht.

IV. α-Acetylpyrrol + Silberperchlorat (1:1)

0,5 g α-Acetylpyrrol, in 3 ccm absolutem Äther, werden zu einer gesättigten Lösung von 1 g Silberperchlorat in Äther gegeben. Aus der zunächst milchig getrübten Lösung setzen sich nach einiger Zeit farblose Öltröpfchen ab, die beim Reiben mit dem Glasstab krystallin werden. Beim Einengen der Lösung (i. V. bei Zimmertemperatur) auf $^1/_3$ ihres Volumens scheidet sich weitere krystallisierte Substanz aus. Ausbeute 1,2 g. Das Abfiltrieren und Waschen (mit Äther) muß sehr schnell geschehen, da die Molekülverbindung sehr hygroskopisch ist. Beim Erhitzen tritt Verpuffung ein.

0,3168 g Subst. (über H_2SO_4 i. V. getr.): 0,1429 g AgCl.

$C_6H_7ON.AgClO_4$ Ber. Ag 34,10 Gef. Ag 33,96

Lösungsfarben der Chinhydrone von Pyrrolen (in Aceton) sowie von Indolen und Carbazolen (in Eisessig)

	p-Benzochinon	2,6-Dichlor-p-benzochinon	Chloranil	2,5-Dibrom-p-benzochinon	α-Naphthochinon	2,3-Dichlor-α-naphtochinon
Pyrrol	gelbrot (rotbraun)[50]	braunrot (violettblau)	rotbraun (braunschwarz)	rotbraun (violett)	gelb („)	gelbrot (braun)
2,4-Dimethylpyrrol	rotbraun (dunkelbraun)	blauviolett (blau)	tiefblau (dunkelbraun)	blauviolett (dunkelbraun)	braunrot (violett)	violettrot*) (schmutz.-viol.)
2,5-Dimethylpyrrol	blauviolett (braunrot)	blau*) (braun)	blau*) (braun)	blau (braun)	rotbraun (braun)	violett*) („)
1,2,5-Trimethylpyrrol	braunrot-viol. (braun)	blau*) (braun)	blau*) (braun)	blau*) (braun)	braunrot (rotbraun)	violett*) („)
α-Acetylpyrrol	schwach gelb	braungelb	braungelb	gelb	schwach gelb	schwach gelb
Trimethylacetylpyrrol	hellbraun	schmutz.-viol.	schw. grünblau	schmutz.-grau	schw.-br.-gelb	schw. viol.-rot
N-Phenylpyrrol	gelb	braungelb	braungelb	gelb	gelb	schw. br.-gelb
Indol	braunrot	blutrot	braunviolett	braunviolett	gelbrot	braunrot
α-Methyl-Indol	„	braunviolett	violett	„	„	„
β-Methyl-Indol	„	braun	„	„	braunrot	gelbrot
Carbazol	gelbrot	rotbraun	„	braunrot	gelbrot	braunrot
N-Methylcarbazol	„	braunviolett	„	braunviolett	braunrot	„
N-Äthylcarbazol	„	rotbraun	„	„	gelbrot	„

*) Diese Chinhydrone wurden auch in festem Zustand hergestellt.

[50]) In Klammern: Färbung nach 2—3 Stunden, meist Farbstoffbildung.

Die Molekülverbindung des Acetylpyrrols mit $AgClO_4$ ist einwandfrei verschieden von dem Silbersalz C_6H_6ONAg des α-Acetylpyrrols nach Oddo[51], das aus heißer H_2O-Lösung des Pyrrols mit konz. $AgNO_3$-Lösung ausfällt und 49,96% Ag enthält.

In der $AgClO_4$-Verbindung wurde nach Ausscheiden des Ag mit NaCl und Ausäthern des Acetylpyrrols das ClO_4-Ion durch Zusatz von K-Acetat (+ Alkohol) zur eingeengten Lösung abgeschieden: 0,90 g Subst. gaben 0,30 g $KClO_4$ (ber. 0,39 g).

V. Verbindungen mit Schwefeldioxyd

1,2,5-Trimethylpyrrol + Schwefeldioxyd (1:1)

Leitet man trockenes SO_2-Gas bei Zimmertemperatur über das Pyrrol, so entsteht unter Erwärmung eine intensiv braunrote Flüssigkeit; beim Abkühlen mit fließendem Wasser erstarrt das Ganze zu schönen Spießen von tiefroter Farbe. Ausbeute quantitativ. Schmp. 30,5° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

Zur Analyse wurde eine gewogene Menge des frisch destillierten Pyrrols in einem kleinen Röhrchen mit SO_2 behandelt bis zur Gewichtskonstanz 0,1339 g Pyrrol nahmen 0,0796 g SO_2 auf: ber. für 1 Pyrrol + 1 SO_2: 0,0783 g SO_2.

0,2089 der Mol.-Verb.: 0,2752 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_7H_{11}N.SO_2$ Ber. S 18,48 Gef. 18,09

Beim Überleiten eines indifferenten Gases gibt die feste Mol.-Verbindung leicht wieder einen Teil der SO_2 ab, wobei die zurückbleibende, immer noch intensiv rotbraune Substanz wieder flüssig wird. Durch anschließende Destillation i. V. läßt sich das reine Trimethylpyrrol zurückerhalten.

N-Phenylcarbazol + Schwefeldioxyd (1:1)

0,5 g des Carbazols werden in 2 ccm absoluten Äthers gelöst und SO_2 bis zur Sättigung eingeleitet. Es fallen gelbe Krystalle aus, die schnell abgesaugt werden. Waschen mit kaltem Äther, der mit SO_2 gesättigt ist. Ausbeute: 0,2—0,3 g. Verliert an der Luft leicht SO_2 unter Zurücklassen des Carbazols.

0,5301 g Subst. verloren i. V. (über KOH) 0,1034 g; ber. für $C_{18}H_{13}N.SO_2$: 0,1104 g SO_2.

[51]) Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1012 (1911).

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. E. Weitz, Gießen; für Anzeigen Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5 Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 158, Heft 9—12 15. Mai 1941

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über den Unterschied zwischen umgefällten und merzerisierten Cellulosen von den nativen Fasercellulosen

268. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen [1]

Von **H. Staudinger** und **R. Mohr**

(Eingegangen am 6. Dezember 1940)

1. Nitrierung von umgefällten Cellulosen

In einer früheren Arbeit [2] wurde nachgewiesen, daß polymerhomologe Cellulosen, die durch Abbau von Baumwolle gewonnen und durch Umfällen gereinigt wurden, sich beim Nitrieren mit einem Gemisch von wasserfreier Salpetersäure–Phosphorsäure in polymeranaloge Cellulosenitrate verwandeln lassen. Die Durchschnittspolymerisate der Cellulosen und ihrer Nitrate wurden durch Viscositätsmessungen in bekannter Weise ermittelt. Diese Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Überführung von Cellulose in polymeranaloge Cellulosenitrate mit einem Gemisch von konz. Salpetersäure und Phosphorsäure

DP Cellulose in Schweizers Reagens $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$	76	152	186	210	254	336	356
DP Cellulosenitrat in Aceton $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$	77	135	170	180	220	310	330
DP Cellulose in Schweizers Reagens $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$	450	480	720	1540	2000	2100	2550 [3]
DP Cellulosenitrat in Aceton $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$	440	460	670	1350	1800	2050	2500

[1] 267. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **158**, 163 (1941). Zugleich 67. Mitteilung über Cellulose. 66. Mitt.: J. prakt. Chem. [2] **158**, 33 (1941).
[2] H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).
[3] H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. [2] **155**, 179 (1940).

Nitriert man dagegen polymerhomologe umgefällte Cellulosen mit einem Nitriergemisch aus Salpetersäure–Schwefelsäure, so tritt ein Abbau ein, der um so stärker wird, je reicher das Nitriergemisch an Schwefelsäure ist. Ganz besonders groß ist der Abbau bei Verwendung von technischem wasserhaltigem Nitriergemisch [1]).

Tabelle 2

Über die Nitrierung von umgefällter Cellulose (DP = 450) mit verschiedenen Nitriergemischen

Nitriergemisch	6 Gew.-Teile HNO_3 $s = 1{,}52$ 5 Gew.-Teile H_3PO_4 $^1/_2 H_2O$ 4 Gew.-Teile P_2O_5	2 Vol. HNO_3 $s = 1{,}52$ 1 Vol. H_2SO_4 66 Bé	1 Vol. HNO_3 $s = 1{,}52$ 1 Vol. H_2SO_4 66 Bé	1 Vol. HNO_3 $s = 1{,}52$ 2 Vol. H_2SO_4 66 Bé
DP Cellulosenitrat	450	300	210	170

Die gleiche Beobachtung machten wir an umgefällten Cellulosen aus Baumwolle, Ramie, Flachs und weiter aus solchen, die aus Verseifung von polymerhomologen Acetylcellulosen hergestellt waren. Auch bei diesen erhielten wir durch Nitrieren mit einem Gemisch von Salpetersäure–Phosphorsäure polymeranaloge Nitrate und beim Nitrieren mit einem Gemisch von 2 Vol. konz. Schwefelsäure und 1 Vol. konz. Salpetersäure stark abgebaute Produkte (Tab. 3).

Die Beobachtung, daß sich mit phosphorsäurehaltigem Nitriergemisch polymeranaloge Nitrate, mit schwefelsäurehaltigem Nitriergemisch dagegen stark abgebaute Nitrate aus umgefällten Cellulosen bilden, führen wir auf folgende Ursachen zurück. Es ist nachgewiesen, daß Cellulose außerordentlich rasch nitriert wird [2]). Ferner ist bekannt, daß die Phosphorsäure die Cellulose viel langsamer abbaut als die Schwefelsäure [3]). Zum Unterschied von den freien Cellulosen sind dagegen deren Nitrate gegen Säuren beständig und werden auch mit einem schwefelsäurehaltigen Nitriergemisch nur sehr

[1]) Die mit technischen wasserhaltigen Gemischen angestellten Versuche werden in dieser Arbeit nicht beschrieben.

[2]) G. Schiemann u. S. Kühne, Cellulosechemie **15**, 78 (1934).

[3]) A. af Ekenstam, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 553 (1936); Diss. Lund 1936.

Tabelle 3
Nitrierung von umgefällten Fasercellulosen

Ausgangsmaterial	DP der Cellulosen (umgefällt)	DP der H_3PO_4 Nitrate	Kettenlängendifferenz	DP der H_2SO_4 Nitrate[1])	Nitrierungszahl[2])
Baumwolle	2500	2500	0	1050	0,4
Baumwolle, technisch merizersiert	1850	2000	+ 8	1000	0,5
Linters, gebleicht . .	450	430	− 4	170	0,4
Ramie, mit verd. NaOH gereinigt	2500	2350	− 6	1250	0,5
Flachs, gereinigt umgefällt	2100	2050	− 2	1250	0,6
Polymerhomologe Acetylcellulosen verseift	720	700	− 3	350	0,5
	480	470	− 2	220	0,5
	360	330	− 8	140	0,4
	260	220	−15	100	0,5

langsam hydrolytisch abgebaut[3]). Behandelt man deshalb die Cellulose mit einem phosphorsäurehaltigen Nitriergemisch, so geht die Überführung der Cellulose in ihre beständigen Nitrate rascher vor sich als ihr Abbau, der langsam erfolgt, und deshalb werden hier polymeranaloge Nitrate gewonnen. Läßt man dagegen auf die Cellulose ein schwefelsäurehaltiges Nitriergemisch einwirken, so wird sie dadurch merklich abgebaut, bevor sie in ihre Nitrate übergeht. Daher erhält man mit diesem Nitriergemisch abgebaute Nitrate.

2. Nitrierung von nativen Cellulosen

Weiter wurden native Fasercellulosen mit Nitriergemischen verschiedener Zusammensetzung behandelt. Diese Fasern wurden durch Auskochen in Aceton, Benzol und 2%-iger Natronlauge von Begleitstoffen wie Wachsen und Pektinen[4]) befreit, und sie stellen so annähernd reine Cellulosen dar. Das Röntgendiagramm der so gereinigten Baumwolle ist das gleiche wie das der Rohbaumwolle. Die so gereinigten Fasern haben also noch nativen Charakter.

[1]) Hergestellt mit 1 Vol. HNO_3, $s = 1{,}48$, + 2 Vol. H_2SO_4, 66 Bé.
[2]) Nitrierungszahl vgl. S. 237.
[3]) H. Staudinger u. H. Haas, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose", Verlag Springer Berlin (1932) S. 501.
[4]) Über das Entfernen von Pektin aus Baumwolle vgl. R. L. Whistler, A. R. Martin u. M. Harris, Amer. Dyestuff Reporter 1940, 244.

Nitriert man diese Fasern mit einem Gemisch von Salpetersäure–Phosphorsäure, so erhält man in der Regel nicht polymeranaloge Nitrate, sondern der Durchschnittspolymerisationsgrad der Nitrate ist höher als der der Ausgangscellulosen. Die Ursache dieser Kettenlängendifferenz[1]) ist hier noch nicht aufgeklärt. Es ist noch nicht ermittelt, ob die Nitrate Kondensationsnitrate sind, oder ob die Cellulosen keine normalen, sondern Estercellulosen darstellen[2]), oder ob andere Faktoren diese Kettenlängendifferenz verursacht haben. Nitriert man diese nativen Pflanzenfasern mit einem Nitriergemisch von Salpetersäure–Schwefelsäure, so macht man die überraschende Beobachtung, daß die Schwefelsäurenitrate annähernd den gleichen Polymerisationsgrad wie die Phosphorsäurenitrate besitzen.

Tabelle 4

Nitrierung von Pflanzenfasern mit verschiedenen Nitriergemischen

Ausgangsmaterial	DP der Cellulosen	DP der H_3PO_4 Nitrate[3])	Kettenlängendifferenz	DP der H_2SO_4 Nitrate[4])	Nitrierungszahl
Ramie, mit verd. NaOH 2% gereinigt	3300	3550	+ 8	3000	0,8
Ramie, technisch gereinigt	2200	2600	+20	2400	0,9
Rohbaumwolle (Garn)	2800	3400	+21	3400	1
Rohbaumwolle . . .	2400	3000	+25	2400	0,8
Rohbaumwolle (Garn) techn. merzerisiert	2000	2400	+20	2400	1
Hanf, gereinigt . .	1700	1800	+ 6	1700	0,9
Flachs, gereinigt . .	2600	4100	+58	3200	0,8

Dieses andersartige Verhalten der nativen Fasern gegen die verschiedenen Nitriergemische läßt sich in zweifacher Weise

[1]) Die Kettenlängendifferenz wird berechnet nach der Formel:

$$\text{Kettenlängendifferenz} = \frac{(\text{DP des Nitrates} - \text{DP der Cellulose})}{\text{DP der Cellulose}} \cdot 100.$$

[2]) H. Staudinger u. A. W. Sohn, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1709 (1939); dieselben, J. prakt. Chem. [2] 155, 177 (1940).

[3]) Zusammensetzung des Nitriergemisches vgl. Tab. 2.

[4]) Zusammensetzung des Nitriergemisches: 1 Vol. HNO_3, $s = 1{,}48$, +2 Vol H_2SO_4, 66 Bé.

erklären. Entweder sind die Hydroxylgruppen der Cellulose in den nativen Fasern reaktionsfähiger als die in umgefällten Fasern; deshalb erfolgt die Nitrierung der nativen Fasern rascher als die der umgefällten[1]), und zwar werden die ersteren so rasch nitriert, daß auch bei Einwirkung eines schwefelsäurehaltigen Nitriergemisches kein oder kein nennenswerter Abbau eintritt. Oder es sind die glucosidischen Bindungen in der umgefällten Cellulose reaktionsfähiger als in der nativen. Dafür spricht, daß nach Versuchen von Herrn Dr. O. Eisenhut[2]) die umgefällte Cellulose rascher als die native durch Säuren abgebaut wird. Auf Grund dieser Erfahrung ist anzunehmen, daß erstere mit Salpeter–Schwefelsäuregemisch rascher abgebaut wird als letztere; deshalb haben die mit Salpeter–Schwefelsäuregemisch aus umgefällten Cellulosen hergestellten Nitrate einen geringeren Polymerisationsgrad als die aus nativen erhaltenen.

Die nativen und die umgefällten Cellulosen unterscheiden sich also weitgehend in ihrem Verhalten gegenüber diesen beiden Nitriergemischen. Um ein cellulosehaltiges Material zu charakterisieren, führen wir deshalb die Nitrierungszahl ein; diese ist das Verhältnis des Durchschnittspolymerisationsgrades der Schwefelsäurenitrate[3]) zu dem der Phosphorsäurenitrate.

Um dieses Resultat weiter zu prüfen, wurden gereinigte Baumwolle und Ramie mit Salpetersäure–Schwefelsäuregemisch von verschiedener Zusammensetzung nitriert. Wir stellten auch hier wieder fest, daß die Schwefelsäurenitrate fast den gleichen Polymerisationsgrad besitzen wie die Phosphorsäurenitrate. Mit einem Gemisch aus 2 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil Salpetersäure erhält man etwas stärker abgebaute Nitrate

[1]) Die Nitrierung der Cellulose erfolgt so rasch, daß sie sich nur schwer einwandfrei quantitativ verfolgen läßt. Deshalb soll die Acetylierung der verschiedenen Fasern geprüft werden. Letztere läßt sich leicht quantitativ verfolgen, da sie langsam verläuft.

[2]) Herr Dr. O. Eisenhut hat mich in entgegenkommender Weise auf seine noch nicht veröffentlichten Versuche und damit auf die oben gegebene Erklärung aufmerksam gemacht, wofür ich ihm bestens danke.

[3]) Hergestellt mit einem Gemisch von 2 Vol. konz. Schwefelsäure und 1 Vol. konz. Salpetersäure.

als mit einem Nitriergemisch aus 1 Teil Schwefelsäure und 1 Teil Salpetersäure (vgl. Tab. 5). Doch ist der Abbau auch mit dem ersten Nitriergemisch nicht beträchtlich.

Tabelle 5

Nitrierung von nativen Cellulosen mit verschiedenen Nitriergemischen

Ausgangsmaterial	DP der Cellulose	DP der H_3PO_4-Nitrate[1])	Kettenlängendifferenz	Nitriergemisch $HNO_3:H_2SO_4 = 1:1$[2]) DP der Nitrate		Nitriergemisch $HNO_3:H_2SO_4 = 1:2$[2]) DP der Nitrate	
				$s = 1{,}52$	$s = 1{,}48$	$s = 1{,}52$	$s = 1{,}48$
Rohbaumwolle mit $NaHSO_4$ abgebaut	2050	2300	+12	2200	2000	2100	1900
	1400	1800	+29	1650	1600	1500	1400
Ramie	2200	2600	+18	2400	2600	2000	2000

3. Nitrierung von mit Säure abgebauten Cellulosen (Hydrocellulosen)

Durch Einwirkung von verd. Säuren läßt sich die Baumwollcellulose abbauen. Man erhält dabei eine polymerhomologe Reihe von Fasercellulosen, die alle das Röntgendiagramm der nativen Cellulose zeigen[3]), obwohl die Cellulosen in den Fasern ganz verschiedene Polymerisationsgrade besitzen. Der Aufbau der Fasern ist also durch Behandeln mit Säuren nicht verändert worden. Eine solche polymerhomologe Reihe von abgebauten Baumwollcellulosen (Hydrocellulosen) wurde mit Nitriergemischen verschiedener Zusammensetzung behandelt. Als Ausgangsmaterial diente wieder eine durch Extraktion mit Aceton, Benzol und 2%-iger Natronlauge gereinigte Baumwollcellulose, die durch verschieden langes Einwirken von 2 n-Natriumbisulfatlösung mehr oder weniger abgebaut wurde[4]). Läßt man auf die verschiedenen polymerhomologen Vertreter dieser abgebauten Fasercellulosen Phosphorsäure–Salpetersäuregemisch einwirken, so erhält man Phosphorsäurenitrate, deren Polymerisationsgrade

[1]) Zusammensetzung des Nitriergemisches vgl. Tab. 2.

[2]) In Volumenprozenten.

[3]) E. Plötze u. H. Person, Naturwiss. 27, 693 (1939); dieselben, Z. physik. Chem. Abt. B 45, 193 (1940).

[4]) Vgl. H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1565 (1937).

wesentlich höher als die der Ausgangscellulosen sind. Diese Kettenlängendifferenz beruht möglicherweise auf der Bildung von Kondensationsnitraten[1]), also darauf, daß die kürzeren Ketten, die bei der Spaltung entstanden sind, bei der Einwirkung von Nitriergemischen wieder zu längeren Ketten kondensiert werden. Nitriert man diese abgebauten Baumwollcellulosen mit einem Gemisch von 1 Teil konz. Salpetersäure und 2 Teilen konz. Schwefelsäure, so haben ihre Schwefelsäurenitrate fast den gleichen Polymerisationsgrad wie ihre Phosphorsäurenitrate; mit anderen Worten: es verhalten sich diese mit Säuren behandelten Fasern, die abgebaute Cellulosen enthalten, wie die nativen Fasern, die aus nicht abgebauten Cellulosen bestehen. Durch die Behandlung der Fasercellulosen mit Säuren wird also ihr „nativer Charakter" nicht verändert.

Tabelle 6

Nitrierung von polymerhomologen Hydrocellulosen mit verschiedenen Nitriergemischen

Ausgangsmaterial	DP der Cellulose	DP der H_3PO_4 Nitrate	Kettenlängendifferenz	DP der H_2SO_4 Nitrate	Nitrierungszahl
Gereinigte Baumwolle mit $NaHSO_4$ abgebaut	2050	2300	+12	2000	0,9
	900	1350	+50	1100	0,8
	780	950	+22	900	0,9
	600	750	+25	750	1,0
	440	600	+36	500	0,8
	300	350	+17	300	0,9

Dieses Ergebnis ist verständlich; denn, wie erwähnt, besitzen nach Röntgenuntersuchungen die mit Säuren behandelten Fasern mit abgebauten Cellulosen dieselbe Textur wie die nativen Fasern, deren Cellulose nicht abgebaut ist.

4. Nitrierung von merzerisierten polymerhomologen Cellulosen

Die mit Säuren abgebauten polymerhomologen nativen Fasercellulosen wurden merzerisiert, und zwar die einen Proben durch

[1]) H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. [2] **155**, 202 (1940).

20-stündiges Stehen in 18%-iger Natronlauge[1]) bei 0°, die anderen durch 21-tägiges Stehen in 40%-iger Natronlauge bei 0°. Die Merzerisierung wurde unter Stickstoff durchgeführt; trotzdem tritt ein geringer Abbau ein; denn nur unter besonderen Versuchsbedingungen kann Sauerstoff vollständig ausgeschlossen und so ein Abbau der Cellulose vermieden werden[2]). Die polymerhomologe Reihe dieser nativen Fasercellulosen wurde wieder mit Nitriergemischen verschiedener Zusammensetzung behandelt. Die Phosphorsäurenitrate dieser merzerisierten Cellulosen haben einen höheren Polymerisationsgrad als die Ausgangscellulosen; die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht geklärt[3]), wahrscheinlich handelt es sich hier um Kondensationsnitrate[4]). Die merzerisierten Cellulosen wurden weiter mit Gemischen von Salpetersäure–Schwefelsäure nitriert. Die mit einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure hergestellten Nitrate haben einen geringeren Polymerisationsgrad als die mit einem Gemisch von einem Teil Schwefelsäure und einem Teil Salpetersäure hergestellten Produkte. Der Durchschnittspolymerisationsgrad beider Produkte ist weit geringer als der der Phosphorsäurenitrate. Der Unterschied ist besonders groß bei den mit 40%-iger Natronlauge merzerisierten Cellulosen (Tab. 7). Die Nitrierungsgeschwindigkeitszahl ist bei letzteren ungefähr 0,5, hat also die gleiche Größe wie die von umgefällten Cellulosen (vgl. Tab. 3).

Wir merzerisierten weiter gereinigte Ramie und Baumwolle mit 40%-iger Natronlauge während 3 Tagen und nitrierten die etwas abgebauten Fasern mit Nitriergemischen verschiedener Zusammensetzung; die Phosphorsäurenitrate haben wieder einen höheren Polymerisationsgrad als die Schwefelsäurenitrate, und bei letzteren sind die mit einem Nitriergemisch aus 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure hergestellten Produkte

[1]) Über die Umlagerung der nativen Cellulose beim Behandeln mit Natronlauge vgl. H. Hess u. Trogus, Z. physik. Chem. Abt. A, **162**, 187 (1932).

[2]) H. Staudinger u. J. Jurisch, Zellstoff u. Papier **18**, 690 (1938).

[3]) Estercellulosen können hier nicht vorliegen, denn diese werden durch Behandeln mit Natronlauge in normale Cellulosen übergeführt.

[4]) H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. [2] **155**, 187 (1940).

Tabelle 7

Nitrierung von merzerisierten polymerhomologen Hydrocellulosen mit verschiedenen Nitriergemischen

Ausgangsmaterial	DP der Cellulose	DP der H_3PO_4 Nitrate	Kettenlängendifferenz	DP der H_2SO_4 Nitrate: 1 Vol. HNO_3 1 Vol. H_2SO_4	DP der H_2SO_4 Nitrate: 1 Vol. HNO_3 2 Vol. H_2SO_4	Nitrierungszahl
Abgebaute Baumwolle mit 18% NaOH bei 0° 20 Stunden unter N_2 merzerisiert	1800	3000	+67	2350	1500	0,5
	1500	2500	+67	1700	1200	0,5
	1300	1800	+38	1650	1100	0,6
	830	1350	+63	1050	750	0,6
	800	1000	+25	750	750	0,7
	600	800	+33	640	560	0,7
	500	550	+10	530	420	0,8
	330	370	+12	340	270	0,7
Abgebaute Baumwolle mit 40% NaOH bei 0° 21 Tage merzerisiert	2260	2600	+15	1900	1050	0,4
	1600	2400	+50	1900	870	0,4
	1300	1800	+38	1300	870	0,5
	1000	1200	+20	1000	650	0,5
	800	1050	+31	870	560	0,5
	760	800	+53	610	500	0,6
	480	600	+25	530	420	0,7
	330	430	+30	330	270	0,6

stärker abgebaut als die mit einem Gemisch aus 1 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure gewonnenen Produkte (vgl. Tab. 8).

Die polymerhomologe Reihe der merzerisierten Baumwollcellulosen verhält sich also bei der Nitrierung wie die der umgefällten Cellulosen und unterscheidet sich wesentlich von der polymerhomologen Reihe der nativen Cellulosen.

Bekanntlich wird durch Merzerisieren, ebenso durch Umfällen, das Röntgendiagramm der nativen Fasercellulose in das der Hydratcellulose übergeführt. Nach Versuchen von E. Plötze besitzen die Vertreter der polymerhomologen Reihe der merzerisierten Cellulosen das gleiche Röntgendiagramm, und zwar das der Hydratcellulose, ebenso wie die umgefällten Cellulosen. Der Krystallbau dieser Gruppe von Cellulosen ist also von dem der nativen Cellulosen und dem der mit Säuren abgebauten Cellulosen verschieden; denn letztere besitzen sämtliche das Röntgendiagramm der nativen Cellulosen [1]).

[1]) E. Plötze u. H. Person, Naturwiss. 27, 293 (1939); dieselben, Z. physik. Chem. Abt. B 45, 193 (1940).

Tabelle 8

Nitrierung von merzerisierten Fasern mit verschiedenen Nitriergemischen[1])

Ausgangsmaterial	DP der Cellulose	DP d. H_3PO_4-Nitrate	Kettenlängendiffer.	DP der H_2SO_4 Nitrate				Nitrierungszahl
				Nitriergemisch $HNO_3:H_2SO_4$ = 1:1		Nitriergemisch $HNO_3:H_2SO_4$ = 1:2		
				$s = 1{,}52$	$s = 1{,}48$	$s = 1{,}52$	$s = 1{,}48$	
Ramie mit 18% NaOH techn. merzerisiert	1850	2200	+19	1900	1800	1100	1100	0,5
Baumwolle mit 40% NaOH bei 0° behandelt 3 Wochen lang	1600	2400	+50	2000	1700	1050	850	0,4
Baumwolle mit 40% NaOH bei 0° behandelt 3 Wochen lang	1300	1800	+38	1300	1100	850	850	0,5
Baumwolle mit 40% NaOH bei 0° behandelt 1 Monat lang	1400	1600	+14	—	—	—	600	0,4
Baumwolle mit 40% NaOH bei 20° behandelt 1 Monat lang	1300	1400	+ 8	—	—	—	800	0,6

5. Diskussion der Ergebnisse

Nach vorstehend geschilderten Beobachtungen hängt die Reaktionsfähigkeit der Cellulose von der Vorbehandlung des cellulosehaltigen Materials ab. Auch in der Löslichkeit der verschiedenen Cellulosen bestehen große Unterschiede. So sind native Cellulosen von einem Polymerisationsgrad über 400 in 10%-iger Natronlauge unlöslich und werden dadurch merzerisiert. Dagegen lösen sich umgefällte Cellulosen bis zu einem Polymerisationsgrad von 1200 in 10%iger Natronlauge in der Kälte auf[2]). Auch bei den acetylierten Cellulosen macht man gleiche Beobachtungen. Die Faseracetate aus nativen Cellulosen, die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Pyridin hergestellt werden, sind von einem Polymerisationsgrad über 400 ab in organischen Lösungsmitteln unlöslich, während die aus umgefällten Cellulosen gewonnenen Acetate sich in organischen

[1]) Ein Teil dieser Versuche wurde von H. Haas in den Jahren 1932—1934 ausgeführt, aber damals noch nicht veröffentlicht.

[2]) H. Staudinger u. J. Jurisch, Kunstseide und Zellwolle 21, 6 (1939).

Lösungsmitteln unter Quellung lösen, auch wenn sie einen Polymerisationsgrad von 2000 besitzen. Die Acetate von merzerisierten Cellulosen verhalten sich, nach bisherigen Versuchen zu schließen, wie die aus nativen Cellulosen. Die nicht abgebauten merzerisierten Cellulosen gleichen auch sonst den nativen Cellulosen; denn sie zeigen Kugelquellung, die bei den umgefällten Cellulosen, so z. B. bei den Kunstfasern, nicht auftritt [1]).

Auf Grund dieser Erfahrungen lassen sich 3 Arten von Baumwollcellulosen unterscheiden:

1. Die polymerhomologe Reihe der nativen Baumwollcellulose.
2. „ „ „ „ „ merzerisierten Baumwollcellulose.
3. „ „ „ „ „ umgefällten Baumwollcellulose.

Die Eigenschaften dieser einzelnen Reihen sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle 9

Arten der Baumwollcellulose.

Polymerhomologe Reihe	Kugelquellung	Röntgen-Diagramm	Löslichkeit in 10%-iger NaOH	Löslichkeit der Triacetate in m-Kresol	Nitrierungszahl
Native Fasercellulose DP=200–3000	nur bei hohen Polymerisationsgraden vorhanden	native Cellulose	löslich bis DP=400	löslich bis DP=500	1
Merzerisierte Cellulose DP=200–3000	nur bei hohen Polymerisationsgraden vorhanden	Hydrat-Cellulose	löslich bis DP=400	löslich bis DP=500	0,5
Umgefällte Cellulose DP=50–2000	fehlt	Hydrat-Cellulose	löslich bis DP=1200	löslich bis DP=2000	0,5

Gleiche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit beobachtet man auch bei Zellstoffen. Versuche sind im Gange, Zellstoffe verschiedener Herkunft durch die Nitrierungszahl zu charakteri-

[1]) Über die Erzeugung von Kugelquellung bei Kunstfasern vgl. W. Haller, Helv. Chim. Acta 18, 800 (1935).

sieren. Nach Vorversuchen haben Sulfatzellstoffe eine kleinere Nitrierungszahl wie Sulfitzellstoffe. Die Reaktionsfähigkeit der Cellulose wird also beim Sulfataufschluß durch das Behandeln mit Alkali verändert. Die Brauchbarkeit dieser Sulfatzellstoffe für das Viscoseverfahren wird dadurch nicht berührt. Auch für die Herstellung von Kollodiumwolle und Schießbaumwolle aus Zellstoffen sind diese Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit ohne Bedeutung, da bei der technischen Nitrierung mit wasserhaltiger Nitriersäure ein starker Abbau eintritt. Bei der Herstellung von Acetylcellulosen sind aber diese Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit bedeutungsvoll. Sie sollen weiter verfolgt werden, weil wir hoffen, dadurch näheren Einblick in den Aufbau der nativen Faser zu erhalten.

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Graz

Beitrag zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehydharzen

(3. Mitteilung)

Von **Franz Hanus**

(Eingegangen am 9. Dezember 1940)

In den beiden ersten Arbeiten[1,2]) haben wir das Verhalten der reinen p-substituierten Phenoldialkohole beim Erhitzen eingehend untersucht. Zur quantitativen Bestimmung der abgespaltenen Mengen von Wasser und Formaldehyd benützten wir eine mikroanalytische Methode, die bei geringem Bedarf an Substanz genaue Ergebnisse lieferte. Vor allem hatten wir aber mit Hilfe dieses Verfahrens die Möglichkeit, bei genauer Kontrolle der Temperatur das Erhitzen der Dialkohole in Stufen vorzunehmen. Da jedoch, wie wir schon in der ersten Arbeit beschrieben haben, aus dem Reaktionsprodukt bei höherer Temperatur die entsprechenden p-subst. Phenoldialdehyde heraus sublimieren, nach unserer Methode normal verbrannt werden und dadurch zu hohe Wasser- und Formaldehydwerte verursachen, sind die bei höherer Temperatur gewonnenen Ergebnisse keinesfalls ein absolutes Maß für die Mengen der abgespaltenen Produkte, sondern können nur zum gegenseitigen Vergleich des Reaktionsverlaufes dienen. Die absolute Menge des abgespaltenen Wassers scheint bei allen p-subst. Phenoldialkoholen etwas mehr als ein Mol zu betragen, die des Formaldehydes aber ist in starkem Maße abhängig von der Art bzw. Geschwindigkeit des Erhitzens. (Be-

[1]) Zinke, Hanus u. Ziegler, J. prakt. Chem. [2] **152**, 126 (1939).
[2]) Hanus u. Fuchs, J. prakt. Chem. [2] **153**, 327 (1939).

sonders deutlich tritt dies beim p-Kresoldialkohol in Erscheinung.) Die erhaltenen Werte für Formaldehyd gelten daher nur für Versuche, die unter den gewählten Bedingungen ausgeführt wurden.

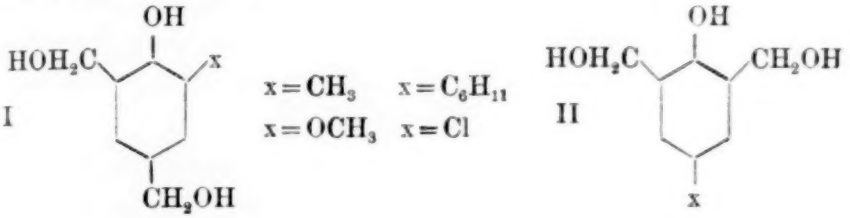
Mit unserer Methode gelang es uns aber eindeutig, den Nachweis zu erbringen, daß die Abspaltung von Wasser und Formaldehyd nicht in gleichem Maße nebeneinander vor sich geht, sondern daß zuerst nur Wasser abgespalten wird. Durch Reihenversuche konnten wir ermitteln, daß die Temperatur, bei der Formaldehyd frei wird, von der Art des p-Substituenten abhängig ist, das heißt, daß mit zunehmender Größe des Substituenten die Temperaturdifferenz zwischen dem Auftreten von Wasser und dem von Formaldehyd größer wird. Daß außerdem die Konstitution des Substituenten von Einfluß ist, zeigten die Abspaltungsergebnisse von p-n.- und p-tert. Butylphenoldialkohol. Auf Grund dieser Feststellung nahmen wir an, daß die erste Stufe des Verharzungsprozesses durch eine ätherartige Verknüpfung der Dialkoholmoleküle charakterisiert ist. Ein ideales Bild vom Reaktionsverlauf beim Härtungsprozeß gibt der p-Cyclohexylphenol-dialkohol, bei dem zwischen Wasser- und Formaldehydabspaltung ein Temperaturintervall von ungefähr 40° liegt. Aus diesem Grunde konnten wir an diesem Beispiel durch Spaltung des bei niederer Temperatur gewonnenen Harzes mit Bromwasserstoff die Existenz der Ätherbrücken auch eindeutig nachweisen.

Da wir bisher nur p-subst. Phenoldialkohole untersucht haben, habe ich die Versuche auch auf die entsprechenden o-Verbindungen ausgedehnt, um feststellen zu können, ob die dort gewonnenen Erkenntnisse auch auf die o-subst. Phenoldialkohole übertragbar sind. Quantitative Abspaltungsversuche mit o-Verbindungen sind bisher kaum ausgeführt worden, da die Dialkohole im allgemeinen auch schwerer zugänglich sind als die der entsprechenden p.-subst. Phenole. Dazu kommt, daß sie auch technisch nicht das Interesse wie die p-Verbindungen besitzen. Nur Granger[1]) hat die Ergebnisse von Versuchen mit p- und o-Kresoldiakohol beschrieben. Da er jedoch unter ganz anderen Bedingungen arbeitete, können die von

[1]) Granger, Ind. Engng. Chem. **29**, 860 (1937); C. **1938**, I, 741.

ihm erhaltenen Ergebnisse mit meinen nicht verglichen werden. Auf die Arbeiten von Granger werden wir in einer der nächsten Mitteilungen zurückkommen.

Wie aus den Tabellen im Versuchsteil ersichtlich ist, habe ich mit vier o-subst. Phenoldialkoholen Abspaltungsversuche vorgenommen und die Ergebnisse mit denen der p-Verbindungen verglichen. Es sind dies folgende Dialkohol-Paare: o-Kresol-dialkohol (I, $x = CH_3$) — p-Kresol-dialkohol (II, $x = CH_3$), o-Cyclohexylphenol-dialkohol (I, $x = C_6H_{11}$) — p-Cyclohexylphenol-dialkohol (II, $x = C_6H_{11}$), Guajacol-dialkohol (I, $x = OCH_3$) — Hydrochinonmonomethyläther-dialkohol (II, $x = OCH_3$) und o-Chlorphenol-dialkohol (I, $x = Cl$) — p-Chlorphenol-dialkohol (II, $x = Cl$).



Von den angeführten o-subst. Phenoldialkoholen sind bisher nur der o-Kresoldialkohol und der Guajacoldialkohol in der Literatur bekannt. Ersteren hat Granger[1]) beschrieben, letzteren hatte schon Manasse[2]) isoliert, er hielt das von ihm erhaltene Produkt aber für eine Molekülverbindung von Vanillinalkohol und Formaldehyd. Erst Goethals[3]) hat gezeigt, daß es sich dabei in Wirklichkeit um den Guajacoldialkohol handelt. Die im Versuchsteil der vorliegenden Arbeit beschriebene Darstellungsweise bzw. Isolierung des Dialkoholes hat gegenüber der von Goethals gegebenen Vorschrift den Vorzug, daß das Rohprodukt schon wesentlich reiner erhalten wird. Wenn Goethals schreibt, daß der Dialkohol in Chloroform unlöslich ist, so stimmt dies nicht mit meiner Beobachtung überein, daß zum Umkrystallisieren der Verbindung Chloroform das geeignetste Lösungsmittel darstellt.

Der o-Cyclohexylphenol-dialkohol war noch nicht bekannt, seine Darstellung und Eigenschaften sind im Versuchsteil be-

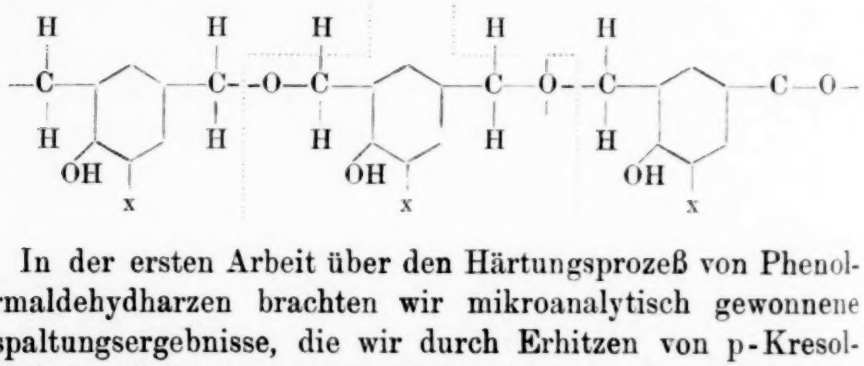
[1]) Granger, Ind. Engng. Chem. 24, 444 (1932); C. 1932, II, 130.
[2]) Manasse, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2409 (1894).
[3]) Goethals, Natuurwetensch. Tijdschr. 18, 249 (1936); C. 1937, I, 580.

schrieben. Bei der Oxydation mit m-nitrobenzolsolfosaurem Natrium erhielt ich den erwarteten o-Cyclohexylphenol-dialdehyd, den ich durch die Darstellung des Dioxims charakterisiert habe.

Über die Darstellung des o-Chlorphenol-dialkoholes werde ich später in einer ausführlichen Arbeit über die Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd berichten.

Wie beim Erhitzen der p-subst. Phenoldialkohole, konnte ich auch hier das Auftreten der entsprechenden Dialdehyde beobachten. Eine Isolierung der einzelnen Dialdehyde für den Vergleich mit den durch Oxydation mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium aus den Dialkoholen dargestellten Produkten gelang aber nicht. Es war mir lediglich der rein qualitative Nachweis mit Hilfe der verschiedenen Farbreaktionen möglich. Daß die Reindarstellung nicht gelang, ist darauf zurückzuführen, daß die entstandenen Aldehyde stärker als die der p-Verbindungen durch ölige Produkte verunreinigt sind. Auf Grund des schon in der ersten Arbeit gezeigten Spaltungsschemas (III) vermute ich, daß es sich bei diesen Beimengungen um Verbindungen handelt, die eine oder beide Aldehydgruppen durch Methylreste ersetzt haben. Infolge der geringen Ausbeuten an diesen Abspaltungsprodukten mußte eine genauere Untersuchung derselben unterbleiben.

III



In der ersten Arbeit über den Härtungsprozeß von Phenol-Formaldehydharzen brachten wir mikroanalytisch gewonnene Abspaltungsergebnisse, die wir durch Erhitzen von p-Kresoldialkohol auf 150 bzw. 180° erhalten haben. Da ich für den Vergleich mit dem Verhalten des o-Kresoldialkoholes Versuchsergebnisse heranziehen mußte, die unter gleichen Bedingungen gewonnen waren, habe ich weitere Versuche mit p-Kresoldialkohol ausgeführt, von denen ein Beispiel in der Tabelle im Versuchsteil wiedergegeben ist. Beim Vergleich der beiden Ergebnisse kann festgestellt werden, daß sich beim o-Kresol-

dialkohol, wohl auch im Zusammenhang mit dem wesentlich tieferen Schmelzpunkt, die Abspaltung von Wasser und Formaldehyd innerhalb eines größeren Temperaturbereiches vollzieht, womit natürlich ein schärferes Hervortreten des stufenweisen Ablaufes der Reaktion verbunden ist.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Cyclohexylphenoldialkoholen. Die o-Verbindung läßt zwar auch deutlich die Trennung der beiden Stufen erkennen; während aber beim p-Cyclohexylphenol die Formaldehydabspaltung, wie schon oben erwähnt, rund 40° nach der Wasserabspaltung beginnt, verlaufen die beiden Reaktionen beim o-Derivat unmittelbar aufeinander folgend. Da bei der o-Verbindung die Dialdehydabspaltung schon wesentlich früher beginnt, war die Untersuchung einer weiteren Stufe zwecklos, wodurch voraussichtlich nicht die gesamte Formaldehydmenge erfaßt wurde. Die Tabelle der Abspaltungsergebnisse des p-Cyclohexylphenoldialkoholes wurde der ersten Mitteilung entnommen.

Um die beiden Methoxylverbindungen, Guajacol-dialkohol und Hydrochinonmonomethyläther-dialkohol miteinander vergleichen zu können, mußte ich auch mikroanalytische Abspaltungsversuche mit letzterem durchführen, da die bisher beschriebenen Versuche auf makroanalytischem Wege ausgeführt waren. Da jedoch der Dialkohol des Hydrochinonmonomethyläthers von allen bisher untersuchten Dialkoholen die größte Menge an Dialdehyd abspaltet, können für den Vergleich nur die beiden ersten Stufen herangezogen werden. Der stufenweise Ablauf der Reaktion läßt sich aber auch hier erkennen, ist jedoch, ähnlich wie bei dem Kresoldialkoholen, beim o-Derivat wesentlich ausgeprägter.

Schwieriger ist der Vergleich der beiden Chlorphenoldialkohole, da die p-Verbindung einen abnorm hohen Schmelzpunkt aufweist (154°). In der ersten Mitteilung haben wir auch beim p-Chlorphenol-dialkohol nur makroanalytische Versuche beschrieben. Da die Abspaltung von Wasser und Formaldehyd knapp oberhalb des Schmelzpunktes beginnt, habe ich, um auch an diesem Beispiel den stufenweisen Ablauf zeigen zu können, mikroanalytische Versuche unter genauer Einhaltung der Temperatur bei 155 und 165° vorgenommen. Die o-Verbindung läßt aber auch bei verhältnismäßig großen

Temperaturintervallen (je 30°) das stufenweise Auftreten von Wasser und Formaldehyd klar erkennen.

Zusammenfassend kann demnach festgestellt werden, daß sowohl der stufenweise Ablauf der Abspaltung von Wasser und Formaldehyd, wie auch das Auftreten der Dialdehyde nicht nur bei den p-subst. Phenoldialkoholen, sondern auch bei den entsprechenden o-Verbindungen beobachtet werden kann. Beim Vergleich der Ergebnisse der Abspaltungsversuche fällt auf, daß die Reaktionsbilder der o-subst. Phenoldialkohole im Gegensatz zu denen der p-Verbindungen untereinander nur geringe Unterschiede aufweisen. Es scheint demnach der Einfluß der Substituenten in p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl auf den Ablauf des Härtungsprozesses von größerer Bedeutung zu sein, als der der Substituenten in o-Stellung.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Alois Zinke, danke ich für die Förderung und Überlassung dieses Arbeitsgebietes.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Karl Lercher)

o-Cyclohexylphenol-dialkohol

(1,4¹, 6¹-Trioxy-4,6-dimethyl-2-cyclohexyl-benzol) (I, $x = C_6H_{11}$)

8,8 g o-Cyclohexylphenol wurden bei Wasserbadtemperatur in 20 g 10%-iger Natronlauge gelöst und nach dem Erkalten 7,6 g 40%-ige Formaldehydlösung zugegeben. Nach dreitägigem Stehen bei 15° wurden 25 ccm 2n-Schwefelsäure (10% der zur Neutralisation nötigen Menge) zugefügt und durch Ausschütteln mit Äther die Hauptmenge des unverbrauchten Cyclohexylphenoles entfernt. Nach der Neutralisation mit verd. Essigsäure schied sich das entstandene Produkt ölig ab, erstarrte aber nach einigen Stunden zu einem Krystallbrei. Aus dem Rohprodukt erhielt ich durch Umkrystallisieren aus Toluol und Tetrachlorkohlenstoff den Dialkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 104—105°.

4,228 mg Subst.: 10,99 mg CO_2, 3,23 mg H_2O.

$C_{14}H_{20}O_3$ Ber. C 71,14 H 8,53 Gef. C 70,89 H 8,55

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Essigester und Aceton, schwerer in Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Wasser. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blau, die Farbe schlägt über Grün nach Gelb um.

o-Cylohexylphenol-dialdehyd

(1-Oxy-4[1], 6[1]-dioxo-4,6-dimethyl-2-cyclohexyl-benzol)

4,5 g Cyclohexylphenol-dialkohol wurden mit 50 g 10%-iger Lauge und 10 g m-nitrobenzolsufosaurem Natrium 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach der Neutralisation mit verd. Schwefelsäure wurde der entstandene Dialdehyd in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit wäßriger Bisulfitlösung geschüttelt und nach dem Zersetzen der Doppelverbindung mit verd. Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat krystallisiert der Körper in weißen Nadeln aus. Für die Analyse wurde er i. V. sublimiert. Schmp.: 104,5—105,5.

3,905 g Subst.: 10,36 mg CO_2, 2,54 mg H_2O.

$C_{14}H_{16}O_3$ Ber. C 72,37 H 6,95 Gef. C 72,35 H 7,28

Der Dialdehyd löst sich in Natronlauge, Ammoniak und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Mit Eisenchlorid gibt seine alkoholische Lösung eine rote Färbung.

Dioxim des o-Cyclohexylphenol-dialdehydes

Der o-Cyclohexylphenol-dialdehyd wurde in Alkohol gelöst, die berechnete Menge Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser gelöst zugefügt und mit der äquivalenten Menge einer konz. wäßrigen Sodalösung neutralisiert. Nach eintägigem Stehen wurde der Alkohol weitgehend abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 174—175°.

3,849 mg Subst.: 8,99 mg CO_2, 2,42 mg H_2O. — 3,402 mg Subst.: 0,320 ccm N_2 (20°, 738 mm).

$C_{14}H_{18}O_3N_2$	Ber.	C 64,08	H 6,92	N 10,69
	Gef.	„ 63,70	„ 7,03	„ 10,64

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelgrün.

Guajacol-dialkohol (I, x=OCH_3)

Diese schon von Goethals[1]) beschriebene Verbindung wurde von mir nach folgendem, etwas abgeänderten Verfahren dargestellt:

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 247.

62 g Guajacol, 200 g 10%-ige Natronlauge und 75 g 40%-ige Formaldehydlösung wurden vermischt, nach dreitägigem Stehen bei 15° mit 50% der zur Neutralisation nötigen Menge verd. Schwefelsäure versetzt und mehrmals ausgeäthert. Nach der vollständigen Neutralisation fällt der Dialkohol nach kurzem Stehen krystallisiert aus. Die unter den gewählten Bedingungen entstandenen Mengen an Diphenylmethanderivat sind ganz unbedeutend. Der Dialkohol wurde durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt. Weiße Nadeln, Schmp. 104,5—106° (Goethals: 105—106°).

3,877 mg Subst.: 8,36 mg CO_2, 2,30 mg H_2O.

$C_9H_{12}O_4$ Ber. C 58,66 H 6,57 Gef. C 58,81 H 6,63.

Abspaltungsversuche

Die in Tabellen zusammengefaßten Abspaltungsergebnisse wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen gewonnen. Bei jeder Stufe wurde bis zur angegebenen Temperatur rasch hinauf geheizt und diese dann eine halbe Stunde konstant gehalten. Aus dem im theoretischen Teil angeführten Grunde entsprechen die mit einem Sternchen bezeichneten Zahlen nicht den wahren, bei dieser Temperatur abgespaltenen Mengen von Wasser und Formaldehyd, sondern sind zu hoch.

o-Kresoldialkohol (Schmp. 94°)

mg Einw.	Temp.	mg CO_2	mg H_2O	Mol CH_2O	Mol H_2O
34,748	110°	0,27	1,25	0,03	0,306
	130°	0,13	1,14	0,014	0,292
	150°	0,38	1,07	0,042	0,246
	170°	1,29	0,95	0,142	0,113
	190°	2,07	1,18	0,228*	0,089
	Summe:	4,14	5,49	0,456*	1,046

p-Kresoldialkohol (Schmp. 130°)

mg Einw.	Temp.	mg CO_2	mg H_2O	Mol CH_2O	Mol H_2O
23,750	135°	0,58	2,05	0,093	0,713
	150°	0,31	0,83	0,050	0,276
	160°	0,34	0,40	0,055	0,101
	175°	0,57	0,44	0,092	0,081
	Summe:	1,80	3,72	0,290	1,171

o-Cyclohexylphenol-dialkohol (Schmp. 104—105°)

mg Einw.	Temp.	mg CO_2	mg H_2O	Mol CH_2O	Mol H_2O
21,431	130°	0,19	1,37	0,048	0,790
	150°	0,15	0,42	0,038	0,219
	170°	0,50	0,45	0,125	0,150
	Summe:	0,84	2,24	0,211	1,159
	190°	1,53	0,81	0,383*	0,112*

p-Cyclohexylphenol-dialkohol (Schmp. 106—107°)

mg Einw.	Temp.	mg CO_2	mg H_2O	Mol CH_2O	Mol H_2O
19,879	130°	0,11	1,41	0,03	0,90
	150°	0,06	0,09	0,016	0,04
	170°	0,35	0,26	0,095	0,08
	195°	1,16	0,71	0,314*	0,15*
	Summe:	1,68	2,47	0,455*	1,17*

Guajacol-dialkohol (Schmp. 104,5—106°)

mg Einw.	Temp.	mg CO_2	mg H_2O	Mol CH_2O	Mol H_2O
27,294	115°	0,25	1,20	0,038	0,412
	150°	0,22	1,26	0,034	0,438
	185°	1,30	1,09	0,199	0,209
	Summe:	1,77	3,55	0,271	1,059

Hydrochinonmonomethyläther-dialkohol (Schmp. 128°).

mg Einw.	Temp.	mg CO_2	mg H_2O	Mol CH_2O	Mol H_2O
24,445	135°	0,65	1,92	0,111	0,692
	155°	0,87	1,07	0,149	0,299
	Summe:	1,52	2,99	0,260	0,991
	185°	2,16	1,20	0,370*	0,132*

o-Chlorphenol-dialkohol (Schmp. 117,5—119°)

mg Einw.	Temp.	mg CO_2	mg H_2O	Mol CH_2O	Mol H_2O
24,663	125°	0,26	1,99	0,045	0,799
	155°	0,35	0,69	0,061	0,232
	185°	1,39	0,82	0,242*	0,106*
	Summe:	2,00	3,50	0,348*	1,137*

p-Chlorphenol-dialkohol (Schmp. 154°)

mg Einw.	Temp.	mg CO_2	mg H_2O	Mol CH_2O	Mol H_2O
23,589	155°	1,09	2,71	0,198	1,004
	165°	0,68	0,30	0,124	0,009
	Summe:	1,77	3,01	0,322	1,013

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Graz

Die Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd

Von **Franz Hanus**

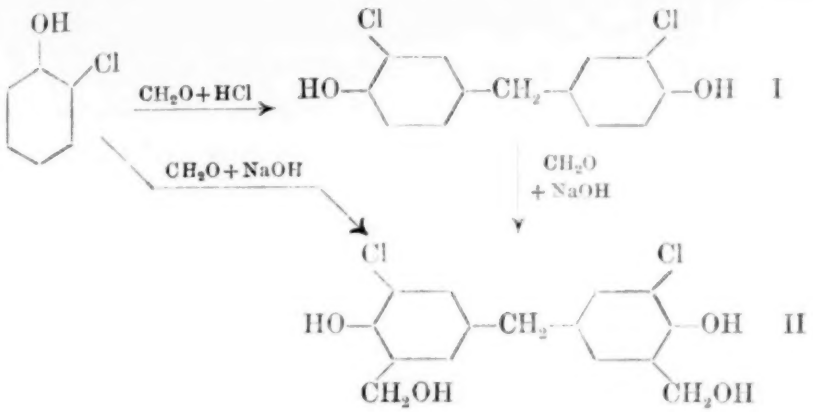
(Eingegangen am 16. Dezember 1940)

Kondensationsprodukte von o-Chlorphenol und Formaldehyd wurden erstmalig in einer Arbeit von Zinke, Hanus und Ziegler[1]) im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Härtungsprozeß von Phenol-Formaldehyd-Harzen beschrieben. Bei der alkalischen Kondensation erhielten wir damals sowohl bei Anwendung von äquimolekularen Mengen von Formaldehyd und o-Chlorphenol, als auch bei Verdoppelung der Formaldehydmenge ein weißes, krystallisiertes Produkt, von dem wir auf Grund der Analysenergebnisse und des Schmelzpunktes annahmen, daß es mit dem von Reissert und Crämer[2]) aus dem o-Mercaptan des Benzylalkoholes dargestellten o-Monoalkohol (III) des o-Chlorphenoles identisch sei. Die Einwirkung von Formaldehyd auf o-Chlorphenol in saurem Medium führte zu dem erwarteten Dichlor-dioxy-diphenyl-methan (I). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei anderen o-subst. Phenolen (o-Kresol und Guajacol) erhielten wir aber auch bei der alkalischen Kondensation ein Diphenyl-methan-derivat, den Dichlor-dioxy-diphenyl-methan-dialkohol (II), dessen Darstellung uns sowohl direkt aus o-Chlorphenol, als auch aus dem oben erwähnten krystallisierten Alkohol und außerdem aus dem durch saure Kondensation gewonnenen Produkt (I) gelang.

---

[1]) Zinke, Hanus u. Ziegler, J. prakt. Chem. [2] **152**, 127 (1939).

[2]) Reissert u. Crämer, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2565 (1928).



In späteren Arbeiten[3, 4]) habe ich den Verlauf der alkalischen Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd eingehend studiert, außerdem einzelne von Goethals[5]) beschriebene Versuche mit Guajacol nachgearbeitet und Versuche mit o-Cyclohexylphenol und Formaldehyd ausgeführt. Aus diesen Untersuchungen ergab sich, daß die o-subst. Phenole ähnlich wie die entsprechenden p-Verbindungen bei der alkalischen Kondensation mit 2 Mol. Formaldehyd vorwiegend Dialkohol geben. Erst bei Anwendung von erhöhten Temperaturen und bei längerer Reaktionszeit unterscheidet sich der Reaktionsverlauf wesentlich von dem der p-Verbindungen, da alle o-subst. Phenole unter den angeführten Bedingungen größere oder kleinere Mengen von Dioxy-diphenyl-methan-dialkoholen geben. Aber auch bei Anwendung von äquimolekularen Mengen von Formaldehyd und o-subst. Phenol überwiegt die Menge des entstandenen Dialkohols ganz wesentlich gegenüber der der Monoalkohole, weshalb ja auch deren Isolierung immer mit größeren Schwierigkeiten verbunden ist. Im erhaltenen Reaktionsgemisch sind aber auch die Monoalkohole ihrerseits nicht in gleichem Maße vertreten. Bei der Kondensation mit o-Kresol konnte ich das Überwiegen des p-Monoalkoholes dadurch nachweisen, daß ich die leicht verharzenden Alkohole in die stabileren Oxyaldehyde überführte und diese mit Hilfe der Wasserdampfdestillation voneinander trennte. Beim Guajacol ist die Neigung zur Bildung

[3]) Hanus, J. prakt. Chem. [2] **155**, 317 (1940).
[4]) Hanus, J. prakt. Chem. [2] **158**, 245 (1941).
[5]) Goethals, Natuurwetensch. Tijdschr. **18**, 249 (1936); C. **1937**, I, 580.

der p-Verbindung so groß, daß der o-Monoalkohol bis jetzt nicht isoliert werden konnte.

Nach all den gewonnenen Erfahrungen erschien es daher sonderbar, daß bei der Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd und Lauge weder der Dialkohol, noch der p-Monoalkohol, sonder ausschließlich der o-Monoalkohol isoliert werden konnte. Da sich andererseits p-Chlorphenol bei der Einwirkung von Formaldehyd analog den übrigen p-subst. Phenolen verhält, wäre dieser abnormale Reaktionsverlauf nur mit der o-Stellung des Chloratomes zum phenolischen Hydroxyl zu erklären gewesen.

Ich habe daher unsere Versuche von damals wieder aufgenommen und mich bemüht, die bisher nicht bekannten Alkohole, vor allem aber den Dialkohol, zu isolieren. Es stellte sich nun heraus, daß bei der alkalischen Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd ebenfalls der Dialkohol (V) das Hauptprodukt der Reaktion ist. Daß wir ihn bei den ersten Versuchen nicht isolieren konnten, hat seine Ursache in seiner leichten Löslichkeit in Wasser. Wenn man das bei der Kondensation nach der Neutralisation erhaltene Reaktionsgemisch mit Wasser schüttelt, geht das ölige Produkt bis auf einen geringen Anteil, der vorwiegend aus o-Chlorphenol besteht, in Lösung. Nach mehrmaligem Ausäthern enthält diese Lösung fast nur Dialkohol (V), der durch öfteres Ausschütteln mit viel Äther isoliert werden kann. Er krystallisiert aus Chloroform in weißen Nadeln vom Schmp. 117,5—119°.

Das aus den ersten ätherischen Auszügen erhaltene Produkt war durch ölige Beimengungen stark verunreinigt, die mit kaltem Chloroform entfernt werden konnten. Beim Umkrystallisieren aus Chloroform erhielt ich verunreinigten Dialkohol. Aus der Mutterlauge aber gewann ich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein Produkt, das bei ähnlichem Schmelzpunkt mit Eisenchlorid eine viel schwächere Färbung gab als der Dialkohol. Nach mehrmaligem Ausziehen mit kaltem Wasser und Umkrystallisieren aus Benzol gab die Verbindung keine Eisenchloridreaktion mehr und ihr Schmelzpunkt war auf 124° gestiegen. Zum Unterschied vom Dialkohol krystallisiert die neue Verbindung in rautenförmigen Plättchen. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen mit den Werten eines Monoalkoholes überein; das Ausbleiben der Eisenchlorid-

reaktion ließ darauf schließen, daß die Verbindung IV vorliege, die die Methylolgruppe in p-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe enthält. Diese Annahme konnte dadurch bestätigt werden, daß der neue Körper bei der Oxydation mit m-Nitrobenzolsulfosaurem-Natrium[6]) den schon bekannten p-Monoaldehyd[7]) (VII) des o-Chlorphenols gab. Auch das von mir daraus dargestellte Semicarbazon zeigte die Eigenschaften des in der Literatur[7]) beschriebenen Produktes.

Da es mir auch bei Abänderung der Versuchsbedingungen nicht gelang, einen o-Monoalkohol (III) zu isolieren, habe ich das von uns früher erhaltene, in der oben erwähnten Arbeit als o-Monoalkohol bezeichnete Produkt näher untersucht. Ich konnte feststellen, daß es sich dabei nicht um den angegebenen Alkohol handelt, sondern daß es ein Gemisch von p-Monoalkohol mit wenig Dialkohol, das außerdem noch Spuren Diphenylmethandialkohol enthält, darstellt. Die Menge des beigemengten Dialkoholes hat nur einen geringen Einfluß auf die Werte der Elementaranalyse, sie setzt aber den Schmelzpunkt so herab, daß er dem von Reissert u. Crämer[2]) für den o-Monoalkohol angegebenen entsprach und außerdem verursacht der Dialkohol die Blaufärbung des Produktes mit Eisenchlorid. Daß die Verbindung bei der Weiterkondensation mit Formaldehyd und Lauge den Diphenylmethan-dialkohol gab, ist leicht erklärlich, da auch reiner Dialkohol beim längeren Stehen mit Lauge diesen Körper bildet.

Zur Feststellung, ob der o-Monoalkohol bei der Reaktion überhaupt entsteht, benützte ich die gleiche Methode, nach der ich in meiner Arbeit[3]) über die alkalische Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd die Existenz der zu erwartenden Alkohole nachweisen konnte. Ich oxydierte also auch hier das erhaltene Rohprodukt nach dem Verfahren des DRP. 580981[6]) mit m-Nitrobenzolsulfosaurem-Natrium und unterwarf das erhaltene Gemisch der Aldehyde der Wasserdampfdestillation. Der Monoaldehyd des o-Chlorphenoles ist in der Literatur in einem Patent[8]) erwähnt, außer dem Schmelzpunkt (54°) und

[6]) Hoffmann-La Roche u. Co., DRP. 578037 u. 580981; C. 1933, I, 3788 1933, II, 1762.

[7]) Biltz, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4031 (1904).

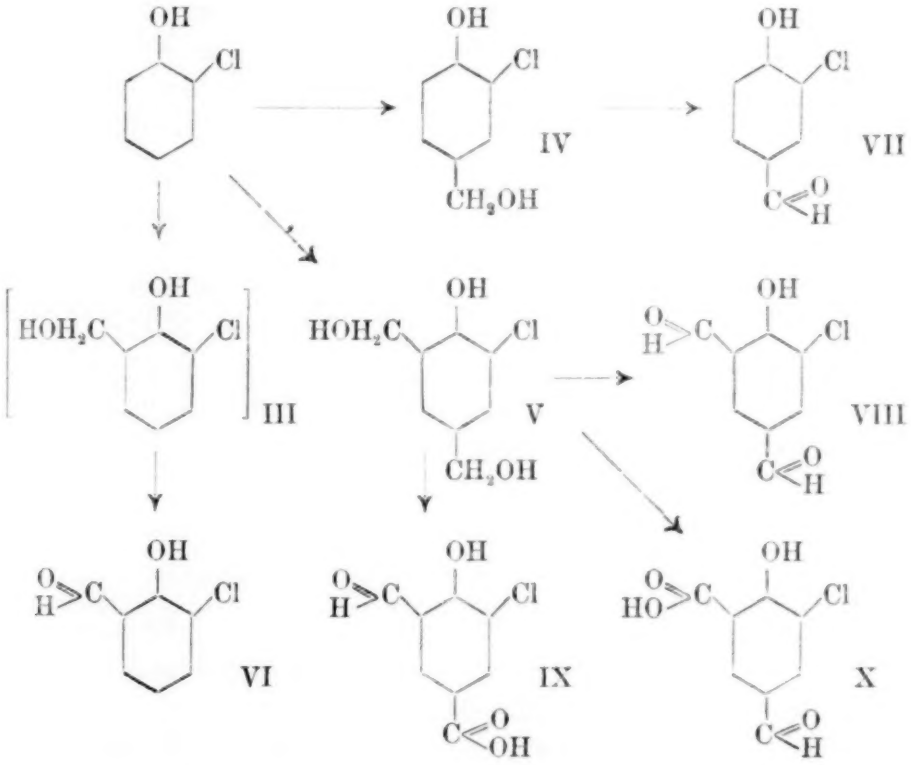
[8]) Bayer u. Co., DRP. 228838; Frdl. 10, 217.

seiner gelben Lösungsfarbe in Lauge fehlt aber jede Beschreibung. Ich erhielt nun bei der Destillation mit Wasserdampf im ersten Destillat ein bald erstarrendes Produkt, das auf Grund seines Schmelzpunktes von 54,5—55,5° der angegebene Aldehyd sein konnte. Die tatsächliche Identität des Körpers mit dem o-Monoaldehyd bewies ich aber durch die Ergebnisse der Analyse des gereinigten Produktes, sowie durch Darstellung und Analysen von Abkömmlingen (Oxim und Semicarbazon). Da in der Literatur, wie oben erwähnt, nähere Angaben über die Eigenschaften der Verbindung fehlen, habe ich diese, sowie die Darstellung und Eigenschaften der Abkömmlinge im Versuchsteil beschrieben.

Obwohl ich auf diese Weise die Existenz des o-Monoalkoholes (III) nachweisen konnte, gelang es mir nicht, die Verbindung zu isolieren. Ich erhielt trotz Anwendung verschiedenster Trennungsmethoden immer wieder Gemische. Eine eventuelle Anreicherung des gesuchten Alkoholes in diesen Mischprodukten war aber nicht feststellbar, da die Eigenschaften, die zur Charakterisierung dienen, wie Schmelzpunkt und Lösungsfarben, von denen des Dialkoholes kaum verschieden sind. Wenn die Verbindung tatsächlich den von Reissert und Crämer[2]) angegebenen Schmelzpunkt von 116° besitzt, kann nur ein ganz reines Präparat durch Mischschmelzpunkt und Analyse vom Dialkohol unterschieden werden. Eine Isolierung wäre vielleicht durch sehr verlustreiche Trennungsmethoden möglich, sie würde aber eine ungewöhnlich große Menge an Ausgangsmaterial erfordern.

Um die Struktur des Dialkoholes (V) beweisen zu können, versuchte ich auch in diesem Falle durch Oxydation mit m-Nitrobenzolsulfosaurem-Natrium den Dialdehyd darzustellen. Die Reaktion verlief aber nicht nur bis zum erwarteten Produkt, sondern führte auch zu einer zweiten, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Verbindung, die nach den Ergebnissen der Elementaranalyse ein Sauerstoffatom mehr im Molekül enthält als der Dialdehyd. Da die Verbindung mit Bisulfit ein Additionsprodukt und mit Semicarbazid-chlorhydrat ein Semicarbazon gibt, muß eine Aldehydgruppe auf jeden Fall vorhanden sein. Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß die zweite Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe weiter oxydiert wurde. Es kommen

demnach für das zweite Oxydationsprodukt die Formeln IX und X in Frage. Die Tatsache, daß auch das sorgfältig gereinigte Produkt mit Lauge die intensiv gelbe Färbung gibt, die für alle o-Oxyaldehyde charakteristisch ist, spricht für die Formel IX. Aber auch das Verhalten des Semicarbazones gegen Eisenchlorid ist besser mit Formel IX in Einklang zu bringen. Das Semicarbazon des Körpers X müßte die Salicylsäurereaktion geben, das von mir erhaltene Produkt gibt dagegen in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung. Eine genauere Untersuchung der Verbindung habe ich nicht vorgenommen.



Das Verhalten des o-Chlorphenol-dialkoholes beim Erhitzen habe ich in der 3. Mitteilung[4]) über den Härtungsprozeß von Phenol-Formaldehyd-Harzen näher beschrieben.

Dem Direktor des Pharm. chem. Institutes der Universität Graz, Herrn Prof. Dr. A. Zinke, danke ich für die rege Unterstützung meiner Arbeit.

Beschreibung der Versuche

o-Chlorphenol-dialkohol (V)

(1,4^1, 6^1-Trioxy-4, 6-dimethyl-2-chlor-benzol)

12,8 g o-Chlorphenol wurden mit 40 g 10%-iger Natronlauge und 30 g 40%-iger Formaldehydlösung 24 Stunden bei 40° und anschließend 48 Stunden bei 20° stehen gelassen. Nach der Neutralisation mit verd. Schwefelsäure wurde so viel Wasser zugegeben, daß das ölige Produkt bis auf eine geringe Menge in Lösung ging. Da der Dialkohol in Wasser sehr leicht löslich ist, war die Hauptmenge nach 2-maligem Ausäthern noch in der wäßrigen Lösung. Durch oftes Ausschütteln mit viel Äther wurde nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers ein krystallisiertes Rohprodukt erhalten, das nach 2-maliger Krystallisation aus Chloroform analysenrein war. Weiße Nadeln, Schmp. 117,5—119°.

3,738 mg Subst.: 6,95 mg CO_2, 1,67 mg H_2O. — 6,818 mg Subst.: 5,03 mg AgCl.

$C_8H_9O_3Cl$	Ber.	C 50,92	H 4,81	Cl 18,81
	Gef.	„ 50,71	„ 5,00	„ 18,25

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Essigester, Äther und und Wasser, schwerer in Chloroform und Benzol. Eisenchlorid färbt ihre wäßrige Lösung intensiv blau, konz. Schwefelsäure gibt eine violettrote Färbung.

o-Chlorphenol-dialdehyd (VIII)

(1-Oxy-4^1,6^1-dioxo-4, 6-dimethyl-2-chlor-benzol)

4 g o-Chlorphenol-dialkohol, 10 g m-Nitrobenzolsulfosaures-Natrium und 50 g 10%-ige Natronlauge wurden 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verd. Schwefelsäure neutralisiert, die Oxydationsprodukte in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit wäßriger Bisulfitlösung geschüttelt. Nach dem Zersetzen der Bisulfitverbindungen mit verd. Schwefelsäure wurde mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat krystallisierte der Dialdehyd beim Erkalten in weißen Nadeln aus. Die Verbindung wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 127—128°.

4,132 mg Subst.: 7,89 mg CO_2, 1,09 mg H_2O.

$C_8H_5O_3Cl$	Ber.	C 52,03	H 2,73	Gef. C 52,08 H 2,95

In Lauge, Ammoniak und konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe, Eisenchlorid färbt ihre wäßrige Lösung violettrot.

Dioxim des o-Chlorphenol-dialdehydes. Zu einer verd. Lösung von 0,5 g o-Chlorphenol-dialdehyd in Alkohol wurden 0,4 g Hydroxylamin-hydrochlorid in wenig Wasser gelöst zugegeben und mit einer konz. Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Nach 1-tägigem Stehen wurde der Alkohol abdestilliert. Das erhaltene Oxim wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, Schmp. 203—203,5°.

4,244 mg Subst.: 6,93 mg CO_2, 1,31 mg H_2O. — 5,419 mg Subst.: 0,636 ccm N_2 (19°, 727 mm).

$C_8H_7O_3N_2Cl$	Ber.	C 44,75	H 3,29	N 13,06
	Gef.	„ 44,53	„ 3,45	„ 13,13

Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung eine blaugrüne Färbung.

Disemicarbazon des o-Chlorphenol-dialdehydes. Eine heiße Lösung vom 0,5 g o-Chlorphenol-dialdehyd in 75 ccm Eisessig wurde mit einer konz. wäßrigen Lösung von 1 g Semicarbazid-hydrochlorid versetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fiel das Semicarbazon in gelben Nadeln aus. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen färbt sich die Substanz ab 185° braun, beginnt ab 210° unter Rotfärbung zu sintern, zeigt aber bis 300° keinen Schmelzpunkt.

3,673 mg Subst.: 5,39 mg CO_2, 1,17 mg H_2O. — 4,702 mg Subst.: 1,229 ccm N_2 (20°, 717 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N_6Cl$	Ber.	C 40,19	H 3,71	N 28,15
	Gef.	„ 40,02	„ 3,56	„ 28,73

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelgrün.

o-Chlorphenol-aldehyd-carbonsäure (IX oder X)

Diese Verbindung erhielt ich als zweites Produkt bei der Oxydation des o-Chlorphenol-dialkoholes mit m-Nitrobenzolsulfosaurem-Natrium. Die Aldehyd-carbonsäure ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und krystallisierte nach der Destillation beim Erkalten der im Destillationskolben befindlichen Flüssigkeit aus. Das Produkt war aber auch nach langer Dauer der Destillation noch mit Dialdehyd verunreinigt, der auch durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Wasser nicht entfernt werden konnte. Die Trennung gelang durch 2-malige fraktionierte Vakuumsublimation. Das mehrmals aus Wasser umkrystallisierte Produkt wurde mehrere Stunden i. V. im CO_2-Strom auf 150

bis 160° erhitzt. Aus dem Rückstand sublimiert die Aldehydcarbonsäure bei höherer Temperatur in weißen Nadeln. Nach der Wiederholung der fraktionierten Sublimation war die Verbindung rein und hatte einen Schmelzpunkt von 227° bis 228,5°.

4,134 mg Subst.: 7,21 mg CO_2, 0,92 mg H_2O. — 4,870 mg Subst.: 3,44 mg AgCl.

$C_8H_5O_4Cl$	Ber.	C 47,88	H 2,51	Cl 17,69
	Gef.	„ 47,57	„ 2,49	„ 17,47

Die Verbindung löst sich gelb in Lauge, Ammoniak und konz. Schwefelsäure, Eisenchlorid färbt ihre wäßrige Lösung violettrot.

Semicarbazon der o-Chlorphenol-aldehyd-carbonsäure. 0,5 g o-Chlorphenol-aldehyd-carbonsäure wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und zur heißen Lösung 0,5 g Semicarbazid-hydrochlorid in wenig Wasser gelöst zugegeben. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der auch beim 20 Minuten dauernden Kochen nicht mehr in Lösung ging. Das nach dem Erkalten abgetrennte Produkt wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbliche Nadeln, Schmp. 260—263°.

4,065 mg Subst.: 6,30 mg CO_2, 1,12 mg H_2O. — 3,194 mg Subst.: 0,452 ccm N_2 (20°, 738 mm).

$C_9H_8O_4N_3Cl$	Ber.	C 41,93	H 3,13	N 16,32
	Gef.	„ 42,27	„ 3,08	„ 16,01

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung.

o-Chlorphenol-p-monoalkohol (IV)

(1,4'-Dioxy-4-methyl-2-chlor-benzol)

12,8 g o-Chlorphenol wurden mit 40 g 10%-iger Natronlauge und 17 g 40%-iger Formaldehydlösung 12 Stunden bei 40° und 36 Stunden bei 20° stehen gelassen. (Längere Reaktionszeit fördert die Bildung des Diphenyl-methan-derivates, das vom p-Monoalkohol schwer getrennt werden kann.) Zur neutralisierten Flüssigkeit wurde ziemlich viel Wasser zugegeben und die vom ungelösten Öl abgetrennte wäßrige Lösung mit wenig Äther ausgeschüttelt. Die beim nochmaligen Ausschütteln erhaltene ätherische Lösung wurde getrocknet und der Äther abdestilliert. Durch Anrühren mit kaltem Chloroform wurden die erhaltenen Krystalle vom beigemengten Öl abgetrennt. Beim Umkrystallisieren aus Chloroform erhielt ich verunreinigten Dialkohol und aus der Mutterlauge nach dem

Abdampfen des Lösungsmittels den p-Monoalkohol, der noch mit Dialkol verunreinigt war. Das fein pulverisierte Gemisch wurde längere Zeit mit kaltem Wasser stehen gelassen und das nicht in Lösung gegangene Produkt aus Benzol umkrystallisiert. Nach einmaliger Wiederholung des Reinigungsverfahrens erhielt ich den p-Monoalkohol in weißen, rautenförmigen Plättchen. Schmp. 123,5—124°.

3,605 mg Subst.: 7,02 mg CO_2, 1,47 H_2O.

$C_7H_7O_2Cl$ Ber. C 52,99 H 4,45 Gef. C 53,11 H 4,56

Die Verbindung löst sich in Wasser schwerer, in den meisten organischen Lösungsmitteln leichter als der Dialkohol. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung.

o-Chlorphenol-p-monoaldehyd (VII)

(1-Oxy-4[1]-oxo-4-methyl-2-chlor-benzol)

Diese in der Literatur schon mehrfach beschriebene Verbindung habe ich aus dem p-Monoalkohol nach folgender Vorschrift dargestellt: 1 g p-Monoalkohol, 3 g m-Nitrobenzolsulfosaures-Natrium und 10 g 10%-ige Natronlauge wurden 4 Stunden zum Sieden erhitzt, der entstandene Aldehyd nach der Neutralisation in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit wäßriger Bisulfitlösung geschüttelt. Beim Zersetzen der Additionsverbindung wurde der Aldehyd in weißen Nadeln erhalten. Aus Wasser umkrystallisiert, Schmp. 127—128°. [Biltz[7]): 129°).]

Mit Eisenchlorid gibt die Verbindung keine Färbung.

Das nach den Angaben in der Literatur dargestellte Semicarbazon wurde aus 2%-iger Essigsäure umkrystallisiert und zeigte nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 212°. [Biltz[7]): 210°).]

5,153 mg Subst.: 0,898 ccm N_2 (20°, 727 mm).

$C_8H_8N_3O_2Cl$ Ber. N 19,67 Gef. N 19,42

o-Chlorphenol-o-monoaldehyd (VI)

(1-Oxy-6[1]-oxo-6-methyl-2-chlor-benzol)

Aus dem bei der Darstellung des p-Monoalkohols abgetrennten ersten ätherischen Extrakt erhielt ich nach dem Verdampfen des Äthers ein noch ziemlich viel o-Chlorphenol enthaltendes Öl, das ich nach dem oben beschriebenen Verfahren

mit m-Nitrobenzolsulfosaurem-Natrium und Lauge oxydierte. Die weitere Aufarbeitung geschah wie bei der Darstellung des p-Monoalkohols, doch mußte wegen der geringen Löslichkeit der Additionsverbindung sehr verdünnte Bisulfitlösung verwendet werden. Nach dem Zersetzen der Bisulfitverbindung wurde mit Wasserdampf destilliert. Das zuerst übergehende bald erstarrende Produkt wurde durch nochmalige Wasserdampfdestillation gereinigt. Weiße Nadeln, Schmp. 54,5—55,5°. [Bayer & Co.[8]): 54°).]

3,358 mg Subst.: 6,59 mg CO_2, 0,97 mg H_2O.

$C_7H_5O_2Cl$ Ber. C 53,68 H 3,22 Gef. C 53,51 H 3,31

Die Verbindung gibt die im erwähnten Patent angegebene gelbe Lösungsfarbe in Lauge, Eisenchlorid färbt ihre wäßrige Lösung violettrot.

Oxim des o-Clorphenol-o-monoaldehydes. 0,5 g o-Monoaldehyd wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 0,25 g Hydroxylamin-hydrochlorid versetzt und hierauf mit der berechneten Menge Natriumcarbonat neutralisiert. Nach eintägigem Stehen wurde der Alkohol weitgehend abdestilliert. Beim Erkalten fällt das Oxim krystallisiert aus. Für die Analyse wurde es aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Weiße Plättchen, Schmp. 167—168°.

3,819 mg Subst.: 6,91 mg CO_2, 1,19 mg H_2O. — 4,747 mg Subst.: 0,347 ccm N_2 (18°, 737 mm).

$C_7H_6O_2NCl$	Ber.	C 48,98	H 3,53	N 8,17
	Gef.	„ 49,35	„ 3,49	„ 8,32

Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung eine violettbraune Färbung.

Semicarbazon des o-Chlorphenol-o-monoaldehydes. Zu einer heißen Lösung von 0,25 g o-Monoaldehyd in 20 ccm Eisessig wurden 0,25 g Semicarbazid-hydrochlorid in wenig Wasser gelöst zugegeben. Nach kurzem Kochen wurde mit wenig Wasser verdünnt, worauf beim Erkalten das Semicarbazon in gelblichweißen Nadeln ausfiel. Die Verbindung wurde aus 50%-iger Essigsäure umkrystallisiert und bei 140° i. V. getrocknet. Schmp. 240—243°.

3,971 mg Subst.: 6,52 mg CO_2, 1,26 mg H_2O.

$C_8H_8N_3O_2Cl$ Ber. C 44,96 H 3,77 Gef. C 44,78 H 3,55

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung.

Zur Darstellung der o-Chlorphenole

Das für die beschriebenen Versuche verwendete Ausgangsmaterial mußte durch mehrmalige fraktionierte Destillation des

von der Firma Heyl & Co. Berlin, als o-Chlorphenol gelieferten Produktes gewonnen werden, da dieses beträchtliche Mengen p-Chlorphenol enthielt. Bei Verwendung des nicht destillierten Produktes erhielt ich bei der Oxydation des Rohproduktes der Kondensation mit Formaldehyd ziemliche Mengen eines isomeren Monoaldehydes, dessen Identität mit dem in der Literatur beschriebenen p-Chlorphenol-o-monoaldehyd ich durch Schmp. [99,5°, Biltz[9]: 99,5°], Eigenschaften und Oxydation zur p-Oxy-m-chlor-benzoesäure nachweisen konnte.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dipl.-Ing. Karl Lerchner ausgeführt.

[9]) Biltz u. Stepf, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4022 (1904).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Über krystallin-flüssige Substanzen mit neuartigen Flügelgruppen vom Typus $RO(CH_2)_nO$—

Von **C. Weygand, R. Gabler** und **N. Bircan**[1])

(Eingegangen am 6. Januar 1941)

Bekanntlich haben bei krystallin-flüssig auftretenden Substanzen in den allermeisten Fällen die Molekülflügel, also die p-ständigen, fast immer aliphatischen Seitenketten, einen entscheidenden Einfluß auf die Lage der kr.fl. (krystallin-flüssigen) Fixpunkte.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß besonders Alkoxygruppen mit unverzweigten Paraffinresten die kr.fl. Eigenschaften begünstigen, während einfache Alkylreste weniger wirksam sind. Daß den letzteren jedoch an sich eine sehr merkliche Wirkung zukommt, geht aus den Untersuchungen von C. Weygand und W. Lanzendorf[2]) an der homologen Reihe der Diphenylpyridazine sowie von C. Weygand und R. Gabler[3]) an den homologen p-Alkylbenzoesäuren deutlich hervor. Gewöhnlich reicht jedoch die Substitution mit Alkylresten zur Erzeugung kr.fl. Formen nicht aus, so ist nach W. Kast[4]) das p,p'-Diäthyl-azoxybenzol ebensowenig kr.fl. wie Azoxybenzol selbst, während Dimethoxy-azoxybenzol, Azoxyanisol, die am besten bekannte und untersuchte aller kr.fl. Substanzen darstellt.

Wie C. Weygand und R. Gabler in letzter Zeit mehrfach hervorgehoben haben, hat man es hierbei jedoch nur mit einer allerdings oft erheblichen Senkung der Fixpunkte zu tun.

[1]) D 15 (1940).
[2]) J. prakt. Chem. [2] **151**, 221 (1938).
[3]) Z. physik. Chem. Abt. B, **46**, 270 (1940).
[4]) Physik. Ztschr. **36**, 869 (1935); Naturwiss. **25**, 234 (1937).

Es hängt von mancherlei Umständen ab, ob man mit Hilfe besonderer Kunstgriffe die kr.fl. Formationen in solchen Fällen noch realisieren kann oder nicht.

Außerdem kann die Wirkung der fraglichen Molekülvariation keineswegs immer festgestellt werden. Sie ist, wie C. Weygand und G. Gabler[5]) zeigten, bei gewissen Azomethin-phenoläthern auf die schlierigen Pl-Formen (nematisch) beschränkt und läßt die mosaikartigen Bz-Formen (smektisch) unberührt. So besitzen das p-n-Nonoxybenzal-p-n-propylanilin (I) und dessen Sauerstoff-analoges, das p-n-Nonoxybenzal-p-äthoxyanilin (II) je zwei Bz-Formen mit paarweise identischen

I $C_9H_{19}OC_6H_4CH:NC_6H_4CH_2CH_2CH_3$

II $C_9H_{19}OC_6H_4CH:NC_6H_4OCH_2CH_3$

Fixpunkten, 84° und 79°, aber nur II hat eine Pl-Form mit dem Klärpunkt (Klpt.) 115°.

Nicht immer liegen die Verhältnisse so übersichtlich; schon bei dem nächst niederen Analogenpaar der Reihe, dem p-n-Nonoxybenzal-p-äthylanilin (III) und dem p-n-Nonoxybenzal-p-methoxyanilin (IV) tritt ein zunächst verwirrender Umstand

III $C_9H_{19}OC_6H_4CH:NC_6H_4CH_2CH_3$ IV $C_9H_{19}OC_6H_4CH:NC_6H_4OCH_3$

auf: Das CH_2-Analoge (III) besitzt wie das höhere Homologe (I) wieder zwei Bz-Formen, deren Fixpunkte in ähnlichem Abstand voneinander und etwas tiefer gelegen sind, 77 und 74°. Beim O-Analogen (IV) dagegen findet man zwar eine Pl-Form mit dem Klpt. 96°, die erwarteten Bz-Formen aber sind nicht zu erhalten. Das rührt jedoch nur daher, daß man die Schmelze des p-n-Nonoxybenzal-p-methoxyanilins nicht weit genug unterkühlen kann, weshalb die krystallin-feste Modifikation auftritt, bevor die Temperatur, bei der die Bz-Form erscheinen müßte, erreicht wird. Jedenfalls aber wird auch in diesem Falle durch den Austausch von O gegen CH_2 die Pl-Form des O-Analogen zum Verschwinden gebracht.

Wir haben uns nun die Frage gestellt, welchen Einfluß die Unterbrechung der Alkoxyketten durch weitere O-Atome auf die thermische Persistenz der kr.fl. Formen haben könne. Es zeigte sich, daß die Molekülvariation $RCH_2CH_2O- \rightarrow ROCH_2O-$

[5]) Naturwiss. **27**, 28 (1939).

ausnahmslos eine Senkung der kr.fl. Fixpunkte bewirkt, so daß in den meisten Fällen die kr.fl. Natur völlig verschwindet.

Es lag nahe, das mit dem Acetalcharakter der betreffenden Substanzen in Verbindung zu bringen, indem möglicherweise bei solcher Nachbarschaft der beiden O-Atome zwischen diesen noch Beziehungen herrschen könnten, die sich entsprechend auswirken. Wir haben daher auch Substanzen mit Seitenketten vom Typus $ROCH_2CH_2OCH_2$— untersucht, also Äthylenglykol-äther, bei denen eine Wechselwirkung der O-Atome nicht mehr zu erwarten ist. Auch hier ist jedoch keine günstige Wirkung auf die kr.fl. Natur festzustellen: die kr.fl. Fixpunkte liegen ausnahmslos tiefer als die der CH_2-Analogen, wenn auch nur noch um erheblich geringere Beträge in der Größenordnung von 10°. Vielleicht beruht das auf dem etwas abweichenden Valenzwinkel von C—O—C gegen C—C—C, wodurch die Linearität der Ketten gestört werden könnte.

Sehr bemerkenswerterweise erstreckt sich die störende Wirkung in beiden Fällen auf beide kr.fl. Formtypen, Pl und Bz, in ähnlicher Weise; eine entschiedene Differenzierung wie beim Austausch des ersten Sauerstoffatoms gegen die Methylengruppe findet nicht statt. Es wird die Aufgabe künftiger Untersuchungen sein, den Gesetzmäßigkeiten derartiger Abwandlungen des molekularen Baus noch weiter nachzugehen, um einen tieferen Einblick in die morphologischen Bedingungen der kr.fl. Natur zu gewinnen.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über das Ausmaß der Wirkung.

Versuche

Als Ausgangsmaterialien für die gewünschten Azo-, Azoxy- und Azomethinverbindungen wurden die Äther des p-Nitro- und p-Aminophenols sowie die des p-Oxybenzaldehyds mit den oben gekennzeichneten Resten $ROCH_2O$– und $ROCH_2CH_2O$– gebraucht.

1. Alkoxy-methoxy-nitrobenzole, $ROCH_2OC_6H_4NO_2$

Nach einer Patentschrift[6]) soll das p-Methoxy-methoxy-nitrobenzol bzw. das Formaldehyd-methyl-p-nitrophenylacetal,

[6]) DRP. 209 608; C. 1909, I, 1681.

		Schmp.	Pl	Bz I	Bz II
1a.	Azoxyphenol-di-propyläther[7])	116°	122	—	—
1b.	$CH_3OCH_2OC_6H_4N:\overset{\cdot\cdot}{N}C_6H_4OCH_2OCH_3$	109	—	—	—
	O				
2a.	Azoxyphenol-di-hexyläther[8])	81	127	72	—
2b.	$C_4H_9OCH_2OC_6H_4N:\overset{\cdot\cdot}{N}C_6H_4OCH_2OC_4H_9$	31	—	—	—
	O				
3a.	Propoxybenzal-propoxyanilin[9])	133	107	—	—
3b.	$CH_3OCH_2OC_6H_4CH:NC_6H_4OCH_2OCH_3$	47	—	—	—
4a.	Propoxybenzal-phenetidin[9])	125	123,5	—	—
4b.	$CH_3OCH_2OC_6H_4CH:NC_6H_4OCH_2CH_3$	80,5	—	—	—
5a.	Butoxybenzal-phenetidin[9])	105,5	129,5	—	—
5b.	$CH_3CH_2OCH_2OC_6H_4CH:NC_6H_4OCH_2CH_3$	64	—	—	—
6a.	Propoxybenzal-aminozimtester[10])	64	—	159	131
6b.	$CH_3OCH_2OC_6H_4CH:NC_6H_4CH:CHCOOC_2H_5$	54	—	79	76
7a.	Azophenol-di-butyläther[11])	135	124	—	—
7b.	$CH_3OCH_2CH_2OC_6H_4N:NC_6H_4OCH_2CH_2OCH_3$	135	110	—	—
8a.	Butoxybenzal-phenetidin[9])	105,5	129,5	—	—
8b.	$CH_3OCH_2CH_2OC_6H_4CH:NC_6H_4OC_2H_5$	109	116	—	—
9a.	Butoxybenzal-aminozimtester[10])	66	—	162	134
9b.	$CH_3OCH_2CH_2OC_6H_4CH:NC_6H_4CH:CHCOOC_2H_5$	65	—	154	unsch.
10a.	Propoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-azoanisol	107,5	227	—	—
10b.	$CH_3OCH_2OC_6H_4CH:N-C_{10}H_6-N:NC_6H_4OCH_3$	118	189	—	—

bei der Reaktion von p-Nitrophenol-natrium mit Monochlordimethyläther in alkoholischer Lösung entstehen. Wir erhielten dabei immer nur andere Produkte, hatten jedoch bei Verwendung von Aceton statt Alkohol Erfolg:

a) p-Methoxy-methoxynitrobenzol, $CH_3OCH_2OC_6H_4NO_2$. — Man übergießt 82 g bei 130° getrocknetes p-Nitrophenolkalium mit 200 ccm über Calciumchlorid getrocknetem Aceton, läßt unter Eiskühlung bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit und dauerndem Rühren im Lauf von 3 Stunden das Gemisch von 50 ccm Aceton und 39 g Monochlordimethyläther zutropfen

[7]) D. Vorländer, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 804 (1906).
[8]) C. Weygand u. R. Gabler, J. prakt. Chem. [2] **155**, 336 (1940).
[9]) Ebenda S. 339. [10]) Ebenda S. 341. [11]) Ebenda S. 337.

und rührt anschließend noch 3 Stunden bei Eiskühlung. Die Chlordimethyläthermenge liegt etwas unter der theorethischen, damit das Auftreten von Chlorwasserstoff vermieden wird. Nach beendeter Umsetzung gibt man 8 ccm 2n-Kalilauge zu, um unveränderten Chlordimethyläther zu zerstören, filtriert von dem Gemisch aus Kaliumchlorid und nicht umgesetztem Phenolat ab, wäscht mit Aceton, trocknet die acetonische Lösung mit Calciumchlorid und vertreibt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird i. V. fraktioniert, wobei unter 14 mm bei 166—167° 75 g eines gelben Öls übergehen, entsprechend 86% d. Th. Der Schmelzpunkt liegt in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 24—25°.

b) p-n-Butoxy-methoxynitrobenzol, $C_4H_9OCH_2OC_6H_4NO_2$. — In der gleichen Weise wurden aus 35,4 g p-Nitrophenolkalium und 23 g n-Butyl-chlormethyläther (s. u.) 28 g eines gelben Öls vom Sdp. 159° unter 5,5 mm erhalten, entsprechend 66% d.Th. Der Schmelzpunkt liegt bei 13,5°.

4,554 mg Subst.: 0,247 ccm N_2.

$C_{11}H_{15}O_4N$ Ber. N 6,2 Gef. N 6,2

c) n-Butyl-chlormethyläther, $C_4H_9OCH_2Cl$. — Der noch unbekannte n-Butyl-chlormethyläther wurde in der üblichen Weise aus 74 g n-Butylalkohol und 32 g Paraformaldehyd durch Behandeln mit Chlorwasserstoff dargestellt. Die Ausbeute betrug 110 g, entsprechend 90% d. Th.; der Siedepunkt liegt unter 14 mm bei 36°.

Chlorbestimmung nach Mohr. 0,7154 g Subst.: 57,9 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_5H_{11}OCl$ Ber. Cl 29,0 Gef. Cl 28,7

2. Alkoxy-methoxybenzaldehyde, $ROCH_2OC_6H_4CHO$

a) p-Methoxy-methoxybenzaldehyd, $CH_3OCH_2OC_6H_4CHO$. — Der in der oben zitierten Patentschrift[6]) ebenfalls beschriebene Aldehyd wurde nach der bei den Nitrophenoläthern bewährten Methode aus 13 g p-Oxybenzaldehydkalium mit 6 g Monochlordimethyläther in Aceton bei Eiskühlung genau wie Methoxymethoxynitrobenzol gewonnen. Die Ausbeute betrug 7,5 g, entsprechend 61% d. Th., das farblose Öl siedet unter 11 mm bei 139°.

b) p-Äthoxy-methoxybenzaldehyd, $C_2H_5OCH_2OC_6H_4CHO$. — Ganz entsprechend wurden aus 20 g p-Oxybenzaldehydkalium und 10 g Monochlormethyläthyläther 12,5 g eines farblosen Öls erhalten, entsprechend 70% d. Th. Der Siedepunkt liegt unter 7 mm bei 128—129°.

4,200 mg Subst.: 10,295 mg CO_2, 2,447 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$ Ber. C 66,7 H 6,7 Gef. C 66,9 H 6,5

3. p-Methoxy-methoxyanilin, $CH_3OCH_2OC_6H_4NH_2$

55 g krystallisiertes Eisen-2-sulfat wurden in einem Gemisch von 70 ccm Wasser mit 30 ccm Methanol gelöst und zum Sieden erhitzt. Dazu wurden unter dauerndem Rühren gleichzeitig 80 ccm konz. Ammoniak und die alkoholische Lösung von 4,17 g p-Methoxymethoxynitrobenzol zugetropft. Nach weiterem 1-stündigen Kochen wurde der Alkohol mit dem Ammoniaküberschuß abdestilliert, der Rückstand nach dem Erkalten 3-mal mit je 30 ccm Äther extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen und über festem Kali getrocknet. Beim Fraktionieren gingen nach dem Verdampfen des Äthers unter 11 mm von 138—139° 2,5 g eines farblosen Öls über, entsprechend 71% d. Th.

4,450 mg Subst.: 0,370 ccm N_2.

$C_8H_{10}O_2N$ Ber. N 9,2 Gef. N 9,4

4. Alkoxy-äthoxyäther des p-Nitrophenols und p-Oxybenzaldehyds

a) Methoxy-äthoxynitrobenzol, $CH_3OCH_2CH_2OC_6H_4NO_2$. — 20 g p-Nitrophenolkalium wurden mit 15 g Äthylen-bromhydrin-methyläther, dargestellt nach M. H. Palomaa und A. Kenetti[12]) und 10 ccm abs. Alkohol im Bombenrohr aus Supremaxglas 3 Stunden lang auf 150° erhitzt. Der nach dem Abkühlen krystallin erstarrte Inhalt wurde mit Methanol aufgenommen, beim Umkrystallisieren aus Methanol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 84° erhalten. Die Ausbeute betrug 14 g, entsprechend 64% d. Th.

3,343 mg Subst.: 0,210 ccm N_2.

$C_9H_{11}O_4N$ Ber. N 7,1 Gef. N 7,2

[12]) Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 797 (1931).

b) p-Methoxy-äthoxybenzaldehyd, $CH_3OCH_2CH_2C_6H_4CHO$. — In der oben beschriebenen Weise wurden 18,3 g p-Oxybenzaldehydkalium mit 16 g Äthylenbromhydrin-methyläther und 10 ccm Alkohol im Bombenrohr 3 Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Aceton aufgenommen; das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wurde i. V. fraktioniert. Dabei gingen unter 6 mm 10 g eines farblosen Öls über, entsprechend 50% d. Th.

4,603 mg Subst.: 11,232 mg CO_2, 2,652 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$ Ber. C 66,7 H 6,7 Gef. C 66,7 H 6,5

5. Die Azoxyphenoläther sowie ein Azophenoläther wurden in der von C. Weygand und R. Gabler kürzlich[13]) beschrieben Weise durch elektrolytische Reduktion der Nitrophenoläther dargestellt. Auf S. 335, Z. 15, dieser Arbeit muß es heißen: 0,2 Amp. auf 10 qcm, statt 2 Amp. auf 10 qcm.

a) p,p'-Methoxy-methoxyazoxybenzol, $CH_3OCH_2OC_6H_4N{:}\overset{\cdot\cdot}{O}NC_6H_4OCH_2OCH_3$. — 9 g p-Methoxy-methoxynitrobenzol wurden in 100 ccm mit Natriumacetat gesättigten Alkohols gelöst und in eine Tonzelle gebracht, die als Anode eine Bleiplatte enthielt. Als Anodenflüssigkeit diente gesättigte Sodalösung. Bei einer Stromstärke von 2 Ampère wurde bei dauerndem Rühren 2 Stunden lang elektrolysiert, die Temperatur wurde durch Einstellen der ganzen Zelle in Eiswasser gemäßigt. Der Inhalt des Tondiaphragmas wurde wie üblich aufgearbeitet, wobei nach dem Umkrystallisieren aus Benzol 3,5 g der gelblichen, in Plättchen krystallisierenden Azoxyverbindung anfielen, was einer Ausbeute von 45% d. Th. entspricht, der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 109°.

2,760 mg Subst.: 0,214 ccm N_2.

$C_{16}H_{18}O_5N_2$ Ber. N 8,8 Gef. N 8,9

b) p,p'-n-Butoxy-methoxyazoxybenzol,
$C_4H_9OCH_2CH_2OC_6H_4N{:}\overset{\cdot\cdot}{O}NC_6H_4OCH_2CH_2OC_4H_9$
In der gleichen Weise wurden aus 11 g n-Butoxy-methoxynitro-

[13]) J. prakt Chem. [2] **155**, 335 (1940).

benzol 5 g eines zähen Öls erhalten, das nach dem Aufnehmen mit Petroläther beim Abkühlen auskrystallisierte. Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 31°, die Ausbeute betrug 50% d. Th.

4,644 mg Subst.: 0,290 ccm N_2.

$C_{22}H_{30}O_5N_2$ Ber. N 7,0 Gef. N 7,1

c) p,p'-Methoxy-äthoxy-azobenzol, $CH_3OCH_2CH_2OC_6H_4N{:}N.C_6H_4OCH_2CH_2OCH_3$. — Die Reduktion des Methoxy-äthoxynitrobenzols lieferte nicht die Azoxy-, sondern auffallenderweise die Azo-Stufe. Aus 5 g p-Methoxy-äthoxynitrobenzol wurden 2 g, entsprechend 49% d. Th., einer gelben krystallinen Substanz erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton den Schmp. 135° zeigte.

2,974 mg Subst.: 0,220 ccm N_2.

$C_{18}H_{22}O_4N_2$ Ber. N 8,5 Gef. N 8,6

6. Die Azomethinverbindungen

wurden sämtlich durch 10 Min. langes Erhitzen der alkoholischen Lösung von je $^1/_{100}$ Mol Aldehyd und Amin auf dem Wasserbad erhalten.

a) p-Methoxy-methoxybenzal-p-methoxy-methoxyanilin, $CH_3OCH_2OC_6H_4CH{:}NC_6H_4OCH_2OCH_3$. — Farblose Krystallschuppen aus Methanol, Ausbeute 90% d. Th. Schmp. 47°.

4,489 mg Subst.: 0,180 ccm N_2.

$C_{17}H_{19}O_4N$ Ber. N 4,46 Gef. N 4,63

b) p-Methoxy-methoxybenzal-p-phenetidin,

$$CH_3OCH_2OC_6H_4CH{:}NC_6H_4OC_2H_5$$

Farblose Krystalle aus Methanol, Ausbeute 96% d. Th. Schmp. 80,5°.

4,580 mg Subst.: 0,188 ccm N_2.

$C_{17}H_{19}O_3N$ Ber. N 4,91 Gef. N 4,67

c) p-Äthoxy-methoxybenzal-p-phenetidin,

$$C_2H_5OCH_2OC_6H_4CH{:}NC_6H_4OC_2H_5$$

Ganz schwach gelbliche Krystalle aus Methanol, Ausbeute 97% d. Th. Schmp. 64°.

3,091 mg Subst.: 0,128 ccm N_2.

$C_{18}H_{21}O_3N$ Ber. N 4,68 Gef. N 4,83

d) p-Methoxy-methoxybenzal-p-aminozimtsäureäthylester, $CH_3OCH_2OC_6H_4CH:NC_6H_4CH:CHCOOC_2H_5$. — Gelblichgrüne Krystallschuppen aus Methanol, Ausbeute 92% d. Th. Schmelzpunkt 54°.

2,440 mg Subst.: 0,090 ccm N_2.

$C_{20}H_{21}O_4N$ Ber. N 4,13 Gef. N 4,30

e) p-Methoxy-äthoxybenzal-p-phenetidin,

$CH_3OCH_2CH_2OC_6H_4CH:NC_6H_4OC_2H_5$.

Ganz schwach gelbliche Krystalle aus Methanol, Ausbeute 96% d. Th. Schmp. 109°.

4,099 mg Subst.: 0,168 ccm N_2.

$C_{18}H_{21}O_3N$ Ber. N 4,68 Gef. N 4,66

f) p-Methoxy-äthoxybenzal-p-aminozimtsäureäthylester, $CH_3OCH_2CH_2OC_6H_4CH:NC_6H_4CH:CHCOOC_2H_5$. — Gelbe Nadeln aus Methanol, Ausbeute 95% d. Th. Schmp. 65°.

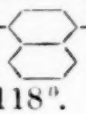
2,789 mg Subst.: 0,094 ccm N_2.

$C_{21}H_{25}O_4N$ Ber. N 3,97 Gef. N 3,93

g) p-n-Propoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-p-azoanisol, $CH_3CH_2CH_2OC_6H_4CH:N$— —$N:NC_6H_4OCH_3$. — Rote Krystalle aus Benzol, Ausbeute 90% d. Th. Schmp. 107°.

3,685 mg Subst.: 0,330 ccm N_2.

$C_{27}H_{25}O_2N_3$ Ber. N 9,9 Gef. N 10,0

h) p-Methoxy-methoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-p-azoanisol, $CH_3OCH_2OC_6H_4CH:N$—  —$N:NC_6H_4OCH_3$. — Rote Krystalle aus Benzol, Schmp. 118°.

3,430 mg Subst.: 0,294 ccm N_2.

$C_{26}H_{23}O_3N_3$ Ber. N 9,88 Gef. N 9,84.

Mitteilung aus der Forschungsabteilung der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

Studien auf dem Gebiete der Phenolformaldehydharze

I. Mitteilung:

Die Reaktion von Phenolalkoholen mit ungesättigten Substanzen

Von **Kurt Hultzsch**

(Eingegangen am 26. Februar 1941)

Einleitung

Die Phenolformaldehydharze werden technisch bereits seit Jahrzehnten für die verschiedensten Zwecke eingesetzt, ohne daß die wissenschaftliche Forschung über Entstehung und Struktur dieser Massen mit ihrer technischen Vervollkommnung nur annähernd Schritt gehalten hätte. Im Gegensatz zu den Polymerisationsharzen, deren Chemismus in großzügigster Weise von vielen Seiten erforscht wird, ist die Zahl derer, die das Gebiet dieser Polykondensationsharze ernsthaft bearbeiteten, stets verhältnismäßig klein geblieben. Demgemäß sind auch heute unsere Kenntnisse über die Struktur der Phenolharze unbefriedigend und in vielen Fällen hat man sich aus Mangel an exaktem Wissen mit Vermutungen begnügt.

Die mit sauren Kondensationsmitteln erhaltenen Harze, die Novolake, sind offenbar verhältnismäßig einfach aufgebaut; sie stellen wahrscheinlich ein Gemisch von Poly-(oxyphenylmethylen)-verbindungen dar[1]). Die Verknüpfung der einzelnen Phenolkerne erfolgt hierbei sowohl in ortho- wie in para-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe. Diese selbst bleibt jedoch hierbei unberührt, wie durch Bestimmung der im Novolak

[1]) M. Koebner, Angew. Chem. **46**, 251 (1933).

enthaltenen Hydroxylgruppen festgestellt werden kann. Trotzdem die Novolake infolge ihrer Löslichkeit in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln und auch in starken Alkalien einer weiteren Untersuchung vermutlich gut zugänglich wären, hat man sich bis heute mit den oben angedeuteten Kenntnissen über den chemischen Aufbau zufrieden gegeben — offenbar deswegen, weil die technischen Anwendungsmöglichkeiten von Novolaken begrenzt sind.

Unsere Kenntnisse über den Chemismus der durch alkalische Kondensationsmittel gebildeten härtbaren Phenolharze sind nicht viel größer als unsere Vorstellungen über den Aufbau von Novolaken. Bei der außerordentlichen Wichtigkeit, welche gerade diese Harze in der Kunststoff-Anwendung erlangt haben, muß diese Unkenntnis als bedauerlich erscheinen. Allerdings bietet die Untersuchung dieser Polykondensationsprodukte ungleich größere Schwierigkeiten, da die völlig auskondensierten Harze im allgemeinen in allen Lösungsmitteln unlöslich und gegen Säuren und Laugen beständig sind (Resite). Deshalb kann man bisher auch über das Molekulargewicht dieser Massen nichts Näheres aussagen. Indessen erscheint es möglich, durch ein genaues Studium des Härtungsvorganges die Aufbauprinzipien der Phenolharze kennen zu lernen und damit Rückschlüsse auf die Art der Endprodukte zu ziehen.

Bekanntlich stellt die Bildung von Phenolalkoholen die erste Reaktionsstufe bei der Herstellung von härtbaren Phenolharzen dar. Diese Phenolalkohole können in vielen Fällen in reiner und krystallisierter Form dadurch erhalten werden, daß man auf die in starkem Alkali gelösten Phenole Formaldehyd bei Zimmertemperatur einwirken läßt[2])[3]). Der Formaldehyd lagert sich hierbei in ortho- oder in para-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe in Form von Methylolgruppen an. Diese sind, vor allem solange die phenolische Hydroxylgruppe frei vorhanden, d. h. nicht etwa verestert oder verätherт ist, gegen Einwirkung von Hitze oder von starken Säuren sehr empfindlich: sie reagieren hierbei unter Wasserabspaltung weiter und leiten damit den eigentlichen Verharzungsvorgang ein.

---

[2]) Lederer, J. prakt. Chem. [2] **50**, 223 (1894).
[3]) Manasse, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2409 (1894).

Da im allgemeinen bereits diese Anfangsreaktion zu schwer trennbaren Harzen führt, ist schon die Untersuchung des noch löslichen und schmelzbaren Produkts, des sogen. Resols, sehr erschwert und die Isolierung einheitlicher Körper fast aussichtslos. In besonderen Fällen allerdings liegen die Verhältnisse günstiger. So gelang es z. B. Zinke und Mitarbeitern[4]) nach der Verharzung von p-Alkylphenoldialkoholen präparativ Derivate zu fassen, welche die gegenseitige Verknüpfung von Methylolgruppen unter Ausbildung von $—CH_2—O—CH_2—$ Ätherbrücken beweisen[5]). Bei den o- und p-Alkylphenolen, zu denen auch Aryl- und Aralkylphenole zählen, ist durch die Beseitigung einer Reaktionsstelle am Phenolkern die Verharzungsmöglichkeit vermindert. Dementsprechend geben die Resole dieser Harze beim Härten auch keine völlig unlöslichen Harze mehr, wodurch die Erforschung des Härtungsvorganges wesentlich erleichtert wird.

Dennoch ist auch bei diesen Alkylphenolen die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten immer noch so hoch, daß das Studium der Verharzung präparativ auf große Schwierigkeiten stößt. Dagegen gelingt es recht gut, die Selbstkondensation von o,p- oder o,o'-Dialkylphenol-monoalkoholen durch Isolierung von einheitlichen und meist krystallinen Produkten zu verfolgen. Da bei diesen jeweils nur eine Methylolgruppe im Molekül vorhanden ist und die anderen beiden Reaktionsstellen durch die Substitution ausfallen, wird die Zahl der sich abspielenden Reaktionen auf ein Mindestmaß begrenzt und die Isolierung reiner Reaktionsprodukte sehr erleichtert. Die so gewonnenen Erkenntnisse lassen sich ohne weiteres auch auf die Härtung von aktiven Resolen, d. s. solchen, die aus Phenolen mit drei freien Reaktionsstellen aufgebaut sind, übertragen, wenn sie für diese Fälle selbstverständlich auch noch ergänzt und erweitert werden müssen.

Es gelingt mit diesen Dialkylphenol-monoalkoholen nicht nur die Eigenverharzung der Phenole mit Formaldehyd zu studieren, sondern auch jene Umsetzungen zu klären, die zu den modifizierten Phenolharzen führen. Phenolharzresole

[4]) A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, J. prakt. Chem. [2] **152**, 126 (1939); F. Hanus u. E. Fuchs, J. prakt. Chem. [2] **153**, 327 (1939).

[5]) Vgl. A. Greth, Angew. Chem. **51**, 719 (1938).

reagieren nämlich nicht nur in sich selbst, sondern können sich auch mit einer Reihe nichtphenolischer Substanzen — im folgenden „Fremdstoffe" genannt — umsetzen, wodurch u. U. Kunstmassen mit gänzlich anderen Eigenschaften entstehen. Von solchen Reaktionen macht man auch technisch schon seit langer Zeit Gebrauch. Z. B. geht die Erfindung der Albertole (Lackkunstharze, die durch Kondensation von Resolen mit Kolophonium erhalten werden) bereits in das Jahr 1910 zurück. Dennoch konnte man sich bis heute kein genaues Bild darüber machen, auf welche Weise die Verbindung beider Reaktionspartner zustande kommt[6]). Desgleichen dauert bis jetzt noch der Streit darüber an, ob sich gewisse Phenolharzresole, die sogen. Alkylphenolharze, beim gemeinsamen Erhitzen mit ungesättigten fetten Ölen mit diesen chemisch verbinden oder ob sie lediglich für sich allein — nur im Öl gelöst — aushärten[7]). Die experimentelle Klärung solcher Fragen scheiterte daran, daß beide Reaktionspartner, Phenolharz wie Fremdstoff, in diesen Fällen viel zu schwer zu handhaben waren und bereits zu hochmolekulare Körper darstellten, als daß daraus einheitliche und genau definierbare Reaktionsprodukte gebildet und isoliert werden konnten.

Hier gelang es mit Hilfe von Phenolmonoalkoholen, vor allem mit Dialkylphenol-monoalkoholen und niedermolekularen Fremdstoffen krystallisierte Modellverbindungen darzustellen, deren Konstitutionsklärung zwingende Rückschlüsse auf die Art der Reaktion zuläßt, die sich zwischen Phenolharzresolen und den betreffenden Fremdstoffen abspielt. Darüber hinaus wurden auf diese Weise eine Reihe neuer Verbindungen dargestellt, deren Zahl sich nach Kenntnis der Reaktionsweisen beliebig vermehren ließe.

In dieser und folgenden Abhandlungen sollen Beiträge zur Kenntnis sowohl der Eigenverharzung von Phenolharzen wie

---

[6]) Die Reaktionsmöglichkeit zwischen Natur- und Phenolharz wurde bei einem in Utrecht gehaltenen Vortrag erstmals von A. Greth in einer Form skizziert, welche den sich aus der vorliegenden Arbeit ergebenden Erkenntnissen nahe kam. Vgl. A. Greth, Ingenieur ('s-Gravenhage) 54, Nr. 50, MK 73 (1939).

[7]) Vgl. R. Houwink, „Chemie und Technologie der Kunststoffe", Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1939, S. 235.

auch der Reaktionen mit Fremdstoffen geliefert werden. Als solche kommen vor allem ungesättigte Substanzen, weiterhin jedoch auch Säuren, Alkohole, Amine, Amide usw. in Frage.

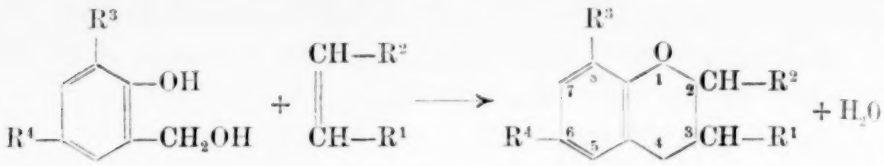
Im folgenden sollen zunächst Modellreaktionen zwischen Phenolalkoholen und Stoffen mit einer Olefin- bzw. auch mit einer Acetylenbindung geschildert werden.

Die Reaktion von Phenolalkoholen mit ungesättigten Substanzen

Erhitzt man Dialkylphenol-monoalkohole über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sich vor allem im Temperaturbereich von 130—160° Wasser ab. Steigert man die Temperatur noch weiter, etwa auf 180—220°, so entweicht Formaldehyd und das Harz färbt sich schnell dunkelbraun. Über die sich hier abspielenden Vorgänge soll später berichtet werden.

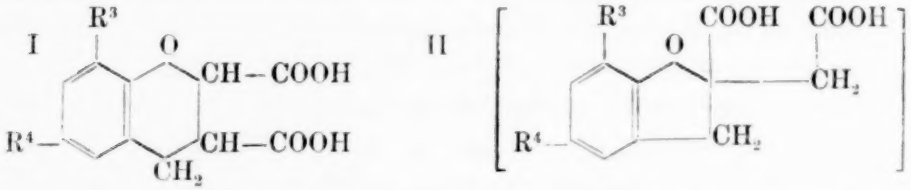
Sobald man die Verharzung des Phenolalkohols in Gegenwart einer ungesättigten Substanz, deren Siedepunkt aus reaktionstechnischen Gründen mindestens 140° betragen soll, vornimmt, entweicht zwar auch Wasser, die Formaldehydabspaltung jedoch ist wesentlich geringer oder bleibt ganz aus. Auch die Dunkelfärbung tritt nicht oder nur in geringem Maße ein. Untersucht man das Reaktionsgemisch, so findet man erstens Produkte der Eigenverharzung des Phenolalkohols und zweitens Umsetzungsprodukte zwischen dem Phenolalkohol und dem ungesättigten Fremdstoff. Je größer dessen Überschuß ist, um so mehr wird die Eigenverharzung zugunsten der Fremdstoffkondensation zurück gedrängt. In den vorliegenden Versuchen wurden deshalb möglichst mehrere Mole Fremdstoff auf eine Methylolgruppe in Ansatz gebracht.

Die aus den ungesättigten Fremdstoffen und dem Phenolalkohol gebildeten neuen Verbindungen enthalten weder eine phenolische, noch eine alkoholische Hydroxylgruppe noch die ursprünglich vorhandene Doppelbindung mehr. Die Analysen der neuen Verbindungen zeigen, daß sich beide Reaktionspartner im molaren Verhältnis unter Austritt eines Moles Wasser vereinigt haben. Infolge des Verschwindens der phenolischen Hydroxylgruppe und der Doppelbindung kann die Reaktion nur unter Bildung eines heterocyclischen Ringes vonstatten gegangen sein und zwar höchstwahrscheinlich nach folgendem Schema:



Die auf diese Weise entstandenen Verbindungen sind demnach Chromanderivate. Als Beweis für die Richtigkeit dieses Schemas muß das Gelingen der Umsetzung von o-Oxybenzylalkohol (Saligenin) mit Styrol zu dem bereits bekannten 2-Phenylchroman gelten (R^1, R^3 und $R^4 = H$, $R^2 = C_6H_5$).

Die bei einer solchen Reaktionsweise an sich ebenfalls mögliche Bildung von Methylcumaran- statt Chromanderivaten ist auch in den Fällen, in welchen nicht wie beim Phenylchroman durch Vergleich mit einer bereits bekannten Verbindung die Konstitution bewiesen wird, unwahrscheinlich. Z. B. entstehen bei der Umsetzung von Phenolalkoholen mit Maleinsäureestern und nachfolgender Verseifung Dicarbonsäuren, die als 2,3-Chromandicarbonsäuren (I) anzusprechen sind, weil bei ihnen eine cis-trans-Isomerie besteht, die bei einem entsprechenden Cumaranderivat (II) nicht möglich wäre.



Eine Reaktion dieser Art kann nur bei Phenolalkoholen zustande kommen, bei welchen sich eine freie phenolische Hydroxylgruppe und eine Methylolgruppe in ortho-Stellung zueinander befinden. Tatsächlich ergaben Phenolalkohole mit para-ständiger Methylolgruppe keine Reaktion mit ungesättigten Fremdstoffen. Auch Phenolalkohole, deren phenolische Hydroxylgruppen verätherte oder verestert sind, bilden natürlich keine Chromanderivate.

Als Fremdstoffkomponenten kommen fast alle Substanzen mit Kohlenstoff-Doppelbindungen für die Reaktion in Betracht. Lediglich die Doppelbindungen aromatischer Ringe und ähnlicher in sich selbst stabilisierter Systeme kondensieren nicht. So sind z. B. Furfurol und Brenzschleimsäure keiner Chromanbildung fähig.

Die Reaktion zwischen Phenolalkoholen und ungesättigten Fremdstoffen beginnt erst über 140° einzusetzen. Aus diesem Grunde gelang es bisher noch nicht, niedriger siedende Fremdstoffe zur Kondensation heranzuziehen. Durch Arbeiten im geschlossenen Gefäß unter Druck läßt sich dieser Mangel nicht beseitigen, da es unbedingt nötig ist, daß das entstehende Reaktionswasser aus dem System entfernt wird. Immerhin besteht die Aussicht, durch eine Arbeitsweise, bei welcher die Wasserabtrennung unter Druck möglich ist, die Reaktion auch auf niedrigere siedende Stoffe auszudehnen. Versuche in dieser Richtung sind beabsichtigt.

An Stelle der Phenolalkohole lassen sich zu der Reaktion auch die daraus erhältlichen ätherartigen Verbindungen, von denen in weiteren Abhandlungen die Rede sein wird, heranziehen. Sie ergeben die gleichen Reaktionsprodukte wie die Phenolalkohole.

An krystallisierten Chromanderivaten wurden bisher eine Reihe von Dicarbonsäuren durch Umsetzung des Phenolalkoholen mit Maleinsäureestern und nachfolgender Verseifung erhalten. Die Ausbeuten sind bei Anwendung eines entsprechenden Überschusses an wiedergewinnbarem Maleinsäureester und bei Einsatz von Dialkylphenolmonoalkoholen recht gut. Auch p-Kresolmonoalkohol bildet eine entsprechende Dicarbonsäure, doch ist hier infolge der Eigenverharzung die Ausbeute bereits sehr vermindert. Aus einem Versuch mit p-Kresoldialkohol konnten keine reinen Substanzen mehr erhalten werden; hier entstand ein Gemisch von Phenolharzchromandicarbonsäuren.

Die durch Verseifung der Chromandicarbonsäureester durch starkes Alkali erhaltenen Säuren stellen wahrscheinlich trans-Säuren dar. Dafür spricht ihr hoher Schmelzpunkt und ihre geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Der Übergang in eine isomere, niedriger schmelzende und leichter lösliche Form konnte an einem Beispiel über das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Anhydrid herbeigeführt werden. Hierbei handelt es sich sicher um die cis-Säure, die über ihren Diäthylester nach Hückel-Goth[8]) wieder in die trans-Form verwandelt werden konnte.

[8]) W. Hückel u. E. Goth, Ber. dtsch chem. Ges. 58, 447 (1925).

Mit Crotonsäure oder ihren Estern bilden sich in gleich guter Weise entsprechende Chromanmonocarbonsäuren. Bei diesen ist allerdings nicht nachgewiesen, ob die Carboxylgruppe am Kohlenstoffatom 2 oder 3 steht. In recht guter Ausbeute konnte ferner, wie schon erwähnt, aus o-Oxybenzylalkohol und Styrol das 2-Phenylchroman erhalten werden, dessen Schmelzpunkt mit den Literaturangaben[9]) übereinstimmt. Aus dem Umstand, daß hier der Phenylrest an dem Kohlenstoffatom 2 sitzt, kann man vielleicht schließen, daß auch bei anderen unsymmetrischen Olefinen der längere Substituent an diese Stelle tritt. Dies gilt z. B. auch für einen Chromanalkohol, der durch Umsetzung von Capronsäureallylester mit 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol und nachfolgender Verseifung dargestellt wurde.

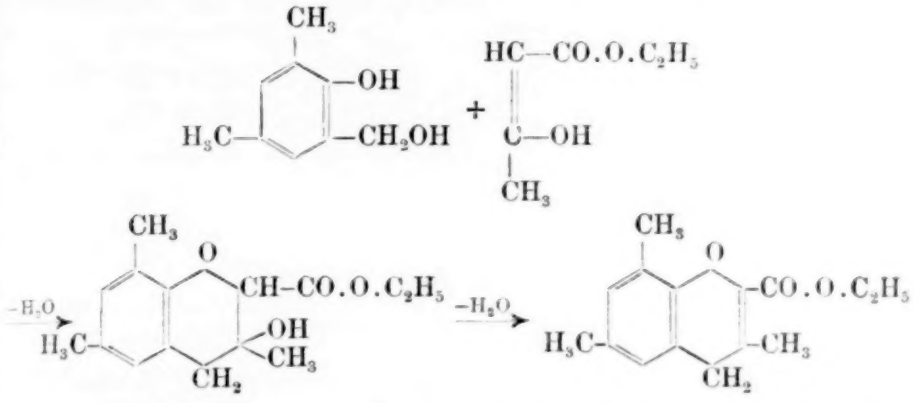
In weiteren Fällen wurden einheitliche, jedoch nicht krystallisierte Chromankörper aufgebaut. So blieb das Produkt aus 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol und Styrol, welches in fast quantitativer Ausbeute gebildet wurde, ölig. Ebensowenig krystallisierte das entsprechende Chromanderivat aus Inden. Im Falle des Umsetzungsproduktes mit α-Terpineol wurde wohl deshalb kein Krystallisat erhalten, weil teilweise Dehydratisierung der tertiären Hydroxylgruppe des Terpineols eintrat.

Daß die Chromanbildung auch bei ungesättigten höheren Fett- und Harzsäuren eintritt, wurde an Umsetzungsprodukten zwischen 5-Methyl-3-tert.-butyl-6-oxybenzylalkohol und Ölsäure und Abietinsäure gezeigt. Auch diese Kondensationsprodukte konnten nur in öliger, bzw. harzartiger Form erhalten werden.

Eine besonders interessante Reaktion bildet die Kondensation von 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol mit Acetessigester. Dieser setzt sich hier offensichtlich in der Enolform um. Nach Abdestillieren des überschüssigen Acetessigesters krystallisierte in diesem Fall das Reaktionsprodukt sogleich aus. In seinen Eigenschaften unterschied es sich allerdings von den sonst erhaltenen Chromanderivaten dadurch, daß es wenig beständig war und an der Luft bald unter Gelb- und

[9]) C. Harries u. G. Busse, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 380 (1896); L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. **442**, 235 (1925).

Grünfärbung verschmierte. Da es sich gegen Brom und Permanganat als ungesättigt erweist, kann mann schließen, daß die primär entstandene tertiäre Hydroxylgruppe sofort unter Wasseraustritt abgespalten wurde, wodurch ein Benzopyran derivat nach folgender Gleichung entstanden sein dürfte.



Auch hier ist es möglich, daß der Sitz von Methyl- und Säureestergruppe gegenseitig zu vertauschen ist. Ebenso könnte die Doppelbindung u. U. auch in 3,4-Stellung sich befinden.

Die JZ dieser Substanz entsprach der berechneten Einer katalytischen Hydrierung mit Platinmohr als Katalysator widersetzte sie sich jedoch ebenso wie die durch Verseifen des Esters dargestellte Säure.

Eine andere Möglichkeit, zu Benzopyranderivaten zu kommen, besteht in der Kondensation von Phenolmonoalkoholen mit Acetylenkörpern. Allerdings geht diese Umsetzung viel weniger glatt vor sich als die der Olefine. So konnte beispielsweise Phenylacetylen, welches praktisch den gleichen Siedepunkt wie Styrol aufweist, nicht mit 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol umgesetzt werden. Hingegen gelang die Ankondensation von Phenylpropiolsäure-methylester über 200°. Aus dem destillierten Reaktionsprodukt konnte nach Verseifung in geringer Menge eine Säure gefaßt werden, deren Eigenschaften und Analyse auf die erwartete 6,8-Dimethyl-2 (oder-3)-phenylbenzopyran-3 (oder-2)-carbonsäure paßt.

Aus all dem gewinnt man den Eindruck, daß die Reaktion von o-Oxybenzylalkoholen mit ungesättigten Körpern zu Chroman-, bzw. Benzopyranderivaten eine allgemein anwendbare Reaktion darstellt, die für den Aufbau mancher bisher schwer zugäng-

licher Verbindungen, vor allem von Naturstoffen, von Wert sein dürfte. Zugleich aber ergibt sich auch ein Beweis für das Stattfinden einer Reaktion zwischen Phenolharzresolen und Naturharzen, bzw. fetten Ölen beim gemeinsamen Erhitzen, sowie für die Art und Weise, wie diese Verbindung zustande kommt. Denn es ist selbstverständlich, daß die technischen Resole gleichfalls in dieser Art und Weise reagieren, wenn auch bei diesen die gegenseitige Vernetzung durch die Eigenverharzung des Phenolharzes hinzukommt. Wie diese sich vollzieht, soll an Hand von Modell-Reaktionen in einer weiteren Mitteilung erörtert werden.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Phenolalkohole

Die meisten der für die vorliegenden Versuche verwendeten Phenolalkohole sind in der Literatur bereits beschrieben. Es wurden folgende Präparate hergestellt oder verwendet.

a) o-Methylolphenole

a) 2-Oxybenzylalkohol (Saligenin)[3]).
b) 3-Methyl-6-oxybenzylalkohol (p-Kresolmonoalkohol)[3]).
c) 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol (aus asym.-m-Xylenol)[10]).
d) 3-tert. Butyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol (Darstellung vgl. unten).
e) 3-Cyclohexyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol (Darstellung vgl. unten).

b) p-Methylolphenole

f) 3,5-Dimethyl-4-oxybenzylalkohol (aus vic.-m-Xylenol)[11]).
g) 2,6-Dimethyl-4-oxybenzylalkohol (aus symm.-m-Xylenol)[12]).
h) 2-Methyl-5-isopropyl-4-oxybenzylalkohol (p-Thymotinalalkohol)[3]).

c) Dimethylolphenol

i) 4-Methyl-2,6-di (oxymethyl)-phenol (p-Kresoldialkohol)[12]).

Das verwendete Saligenin war ein käufliches Präparat (F. Heyl & Co., Berlin-Oberschöneweide), die anderen Phenolalkohole wurden in Anlehnung an die zitierten Literaturangaben hergestellt. Für die Darstellung der o, p-Dialkylphenolmonoalkohole eignet sich folgende Arbeitsweise, nach der auch die

[10]) Manasse, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3844 (1902).
[11]) Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2036 (1903).
[12]) Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2532 (1907).

beiden bisher noch nicht beschriebenen Phenolalkohole d) und e) erhalten wurden:

Auf 1 Mol des betreffenden Phenols und 1 Mol Natriumhydroxyd (10—20%-ige Lösung) kommen 1,0—1,1 Mol wäßrige Formaldehydlösung einen Tag lang bei Zimmertemperatur oder 3—4 Stunden bei etwa 40° zur Einwirkung. Beim Ansäuern der blanken Lösungen unter Eiskühlung scheidet sich der Monoalkohol entweder sofort in fester Form ab oder er wird nach kurzem Rühren in der Kälte krystallin. Nach dem Absaugen wird er zur Entfernung von eingeschlossenem Alkali mit wenig sehr verd. Säure in einer Reibschale fein verrieben, erneut abgesaugt, gut gewaschen und in einem Vakuum-Exsiccator über $CaCl_2$ getrocknet. Zu den Versuchen wurden die so erhaltenen Rohprodukte verwendet. Sie lassen sich aus niedersiedendem Petroläther sehr gut umkrystallisieren.

Die Grundphenole von d) und e), o-Methyl-p-tert.-butylphenol und o-Methyl-p-cyclohexylphenol, wurden durch Umsetzung von o-Kresol mit Trimethylcarbinol bzw. Cyclohexanol in 72%-iger Schwefelsäure bei 60—70° hergestellt. Auf gleiche Weise können aus o- oder p-Alkylphenolen die verschiedensten o,p-Dialkylphenole leicht erhalten werden.

3-tert.-Butyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol

Darstellung auf die oben beschriebene Art. Schmp. 64° (aus Petroläther).

2,505 mg Subst.: 6,80 mg CO_2, 2,08 mg H_2O.

$C_{12}H_{18}O_2$ Ber. C 74,17 H 9,35 Gef. C 74,03 H 9,29

3-Cyclohexyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol

Darstellung nach oben geschilderter Arbeitsweise. Schmp. 78° (aus Essigester–Petroläther).

2,410 mg Subst.: 6,73 mg CO_2, 1,96 mg H_2O.

$C_{14}H_{20}O_2$ Ber. C 76,31 H 9,16 Gef. C 76,16 H 9,10

Herstellung und Prüfung der Kondensationsprodukte

Der Phenolalkohol wurde mit dem Fremdstoff, von dem im allgemeinen 3—4 Mol auf 1 Mol Methylolgruppen eingesetzt wurden, auf 200—225° erhitzt, wobei bei tiefer siedenden Fremdstoffen diese mit dem abgespaltenen Wasser mehr oder weniger

weitgehend abdestillierten. Gegebenenfalls wurde die völlige Abtrennung des nicht umgesetzten Fremdstoffes i. V. zu Ende geführt. Die weitere Aufarbeitung richtete sich nach der Art des entstandenen Produkts. Meist wurde dieses durch Destillation i. V. abgetrennt. Carbonsäuren konnten vorteilhaft auch unmittelbar aus dem in Äther gelösten Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Sodalösung isoliert werden.

Die Prüfung auf etwa vorhandene Doppelbindungen bei den entstandenen Kondensationsprodukten geschah durch Bestimmung der Jodzahl nach Margosches[13]), durch Versuche zur katalytischen Hydrierung mit Platinmohr oder Palladium auf $BaSO_4$ als Katalysatoren, durch Titration mit Benzopersäure und durch Oxydation mit Permanganat. Soweit nicht, wie bei den Umsetzungsprodukten aus α-Terpineol und Abietinsäure, noch eine zweite Doppelbindung im Fremdstoff vorhanden war, verhielten sich — wenn nicht anders bemerkt — sämtliche neugebildeten Körper als gesättigt. Bei den einzelnen Verbindungen wird hierauf deshalb nicht mehr besonders verwiesen, ebensowenig jeweils auf das Fehlen einer phenolischen Hydroxylgruppe. Dies ergab sich aus der Unlöslichkeit all dieser Produkte in Alkali, soferne sie nicht Carboxylgruppen enthielten. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid blieben sie unverändert und schließlich ergab die Bestimmung der Hydroxylzahlen mit Essigsäureanhydrid-Pyridingemisch[14]) stets nahe bei Null liegende Werte.

2-Phenylchroman

20 g 2-Oxybenzylalkohol wurden mit 100 g stabilisiertem Styrol unter Rühren im Ölbad erhitzt, wobei neben einigen Tropfen Wasser Styrol abdestillierte. Nachdem 70 g davon zurückgewonnen waren, wurde die inzwischen sehr zäh gewordene Masse i. V. weiterdestilliert, wobei zwischen 190 und 230° 21 g einer farblosen Flüssigkeit aufgefangen wurden, die bei erneuter Destillation den $Sdp._{16}$ 190° aufwies. Sie konnte beim Anreiben mit Methanol zum Erstarren gebracht werden. Nach Umkrystallisation aus Alkohol Schmp. 45° [in Übereinstimmung

[13]) B. M. Margosches, W. Hinner u. L. Friedemann, Z. angew. Chem. **37**, 334 (1924).

[14]) Fette und Seifen **44**, 150 (1937).

mit den Literaturangaben[9])]. Die Substanz war leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

2,465 mg Subst.: 7,73 mg CO_2, 1,56 mg H_2O.

$C_{15}H_{14}O$ Ber. C 85,67 H 6,72 Gef. C 85,52 H 7,08

6,8-Dimethyl-2-phenylchroman

25 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol und 100 g Styrol wurden in gleicher Weise wie beim vorhergehenden Versuch kondensiert und aufgearbeitet. Hierbei wurden 31 g Hauptdestillat mit $Sdp._{14}$ 195° erhalten; das fast farblose Öl konnte nicht krystallisiert werden.

6,8-Dimethyl-2,3-hydrindochroman

25 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol und 100 g Inden wurden in gleicher Weise wie in den vorhergehenden Versuchen kondensiert und durch Destillation aufgearbeitet. Schwach gelblich gefärbtes Öl mit $Sdp._{14}$ 205°.

3 (oder 2), 8-Dimethyl-6-tert.-butyl-chroman-2 (oder 3)-carbonsäure

41 g 3-tert.-Butyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol und 86 g Crotonsäure wurden im Laufe einer Stunde bis auf 200° erhitzt und anschließend die unveränderte Crotonsäure bei Normaldruck abdestilliert bis zu einer Endtemperatur von etwa 230° im Destillationsrückstand (47 g). Dieser wurde in Äther gelöst und daraus durch Ausschütteln mit Sodalösung 25 g Chromancarbonsäure gewonnen. Nach mehrfacher Umkrystallisation aus Essigester-Petroläther betrug ihr Schmp. 164°.

2,454 mg Subst.: 6,59 mg CO_2, 1,88 mg H_2O.

$C_{16}H_{22}O_3$ Ber. C 73,23 H 8,46 Gef. C 73,24 H 8,57

100 mg Subst. verbr. 3,85 ccm n/10-NaOH. Ber. 1 Carboxyl 3,81 ccm. — 10,0 mg in 115,8 mg Campher $\Delta = 13{,}2°$.

Ber. M. 262 Gef. M. 262.

3 (oder 2), 8-Dimethyl-6-cyclohexyl-chroman-2 (oder 3) carbonsäure

Aus 40 g 3-Cyclohexyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol und 174 g Crotonsäure wurde in gleicher Weise wie im vorhergehen-

den Versuch die entsprechende Chromancarbonsäure dargestellt Schmp. 158° (aus Essigester-Petroläther).

2,549 mg Subst.: 7,01 mg CO_2, 1,98 mg H_2O.

$C_{15}H_{24}O_3$ Ber. C 74,95 H 8,40 Gef. C 75,00 H 8,69

8-Methyl-6-tert.-butyl-chroman-2,3-dicarbonsäure

50 g 3-tert.-Butyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol und 175 g Maleinsäurediäthylester wurden bis auf 220° erhitzt, worauf der nicht umgesetzte Ester i. V. abdestilliert wurde. Der harzige Rückstand (69,5 g) wurde mit 60 g 33%-iger NaOH zwei Stunden verseift. Nach dem Ansäuern wurde das Harz in Äther aufgenommen und durch Ausschütteln mit Sodalösung 37 g Dicarbonsäure erhalten, die, aus Essigester-Alkohol umkrystallisiert, bei 245° schmolz.

2,503 mg Subst.: 6,04 mg CO_2, 1,61 mg H_2O.

$C_{16}H_{20}O_5$ Ber. C 65,72 H 6,90 Gef. 65,81 H 7,19

Bei mehrstündigem Kochen dieser Säure mit Essigsäureanhydrid und Abdampfen desselben i. V. wurde ein Anhydrid erhalten, dessen Krystallisation nicht gelang. Die Verseifung desselben mit verdünnter Lauge ergab eine in Lösungsmitteln gut lösliche Dicarbonsäure mit Schmp. 222° (aus Essigester-Petroläther). Diese Säure war zu der Ausgangssäure isomer und zeigte beim Mischschmelzpunkt keine Depression. Beim Schmelzen ging sie leicht wieder in das Anhydrid über, stellte also offensichtlich die cis-Form der Dicarbonsäure dar.

Durch Kochen mit Alkohol + ein Tropfen Schwefelsäure wurde in üblicher Weise aus ihr der Diäthylester hergestellt und dieser nach Hückel-Goth[8]) mit Natriummethylatlösung behandelt und verseift. Hierbei wurde wieder die schwerlösliche trans-Säure mit dem Schmp. 245° erhalten.

6-Methylchroman-2,3-dicarbonsäure

30 g 3-Methyl-6-oxybenzylalkohol (p-Kresolmonoalkohol) und 140 g Maleinsäuredimethylester wurden in der üblichen Art kondensiert. Nach Abdestillieren des unveränderten Maleinsäureesters wurde der Rückstand (32 g) i. V. weiterdestilliert bis die Temperatur im Kolben 270° betrug. Hierbei wurden 8 g hochsiedendes Destillat erhalten, welches aus einem alkali-

unlöslichen und einem alkalilöslichen Anteil bestand. Bei letzterem, dessen Alkalilösung intensiv gelb-grün gefärbt war, handelte es sich — dem Geruch nach zu schließen — um Phenolaldehyde, wie sie von Zinke[15]) bei der Verharzung des p-Kresoldialkohols aufgefunden wurden. Der in Alkali nicht lösliche Teil wurde verseift und ergab 1,2 g einer Dicarbonsäure, die in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich war. Schmp. 247,5° (aus Alkohol).

2,498 mg Subst.: 5,62 mg CO_2, 1,19 mg H_2O.

$C_{12}H_{12}O_5$ Ber. C 60,99 H 5,12 Gef. C 61,36 H 5,33

Auch der Destillationsrückstand (24 g) enthielt noch ankondensierten Maleinsäureester, wie die mit 169 gefundene VZ zeigte.

Kondensation mit p-Kresoldialkohol

30 g p-Kresoldialkohol wurden mit 120 g Maleinsäurediäthylester umgesetzt und dessen Überschuß durch Destillation entfernt. Der Rückstand (39 g) wurde verseift und in Äther aufgenommen. Mittels Sodalösung wurde eine Trennung in verschiedene harzige, Säuregruppen enthaltende Fraktionen herbeigeführt.

1. Fraktion	20,0 g	SZ 196	OH—Z 264
2. „	4,5 g	SZ 119	
3. „	7,5 g	SZ 38	

Für eine Verbindung, die sich aus vier Phenolkernen mit drei Hydroxylgruppen und einer durch Chromanringbildung ankondensierten Maleinsäure aufbauen würde, ergäbe sich SZ 184 und OH-Z 276. Demnach kommt die Fraktion 1 einer solchen Zusammensetzung nahe.

6,8-Dimethylchroman-2,3-dicarbonsäure

5 g Di-(3,5-dimethyl-6-oxybenzyl)äther, über dessen Darstellung an anderer Stelle berichtet werden soll, wurden mit 25 g Maleinsäurediäthylester in üblicher Weise umgesetzt und durch Vakuumdestillation aufgearbeitet. Der zwischen 200 und 240° übergehende Anteil (5 g) ergab bei der Verseifung 3 g einer Dicarbonsäure, die anfänglich zwischen 195 und 225°

[15]) A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, J. prakt. Chem. (2) **152**, 141 (1939).

schmolz. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Essigester stieg der Schmp. auf 220—235°. Offenbar liegt hier ein Gemisch von cis- und trans-Säure vor.

2,563 mg Subst.: 5,85 mg CO_2, 1,30 mg H_2O.

$C_{13}H_{14}O_5$ Ber. C 62,37 H 5,64 Gef. C 62,25 H 5,67

6.8-Dimethyl-2 (oder 3)-oxymethylchroman

40 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol wurden mit 100 g Capronsäureallylester in üblicher Weise durch Erhitzen auf 220° umgesetzt und durch Vakuumdestillation aufgearbeitet. Das bei 14 mm Hg zwischen 240 und 260° übergehende Destillat (23,5 g) erstarrte beim Abkühlen sofort krystallinisch. Es wurde verseift und aus der Seifenlösung durch Äther der neugebildete Alkohol ausgeschüttelt. Er wurde mehrfach aus Essigester-Petroläther umkrystallisiert und schmolz schließlich bei 96°.

2,462 mg Subst.: 6,75 mg CO_2, 1,90 mg H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$ Ber. C 74,95 H 8,39 Gef. C 74,77 H 8,63

Kondensation mit α-Terpineol

30 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol wurden mit 120 g krystallisiertem α-Terpineol umgesetzt und durch Vakuumdestillation aufgearbeitet. Das von 200—240° übergehende Destillat wurde in Äther gelöst und durch Ausschütteln mit Lauge und Nachwaschen mit Wasser von phenolischen Bestandteilen befreit. Nach erneuter Destillation ging das Kondensationsprodukt bei 215—220° unter 12 mm Druck über und erstarrte zu einem schwach hellgelb gefärbten Harz (16 g), welches nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Offenbar ist hier die aus dem α-Terpineol stammende Hydroxylgruppe zum Teil abgespalten worden, so daß ein Gemisch von Alkohol und ungesättigtem Kohlenwasserstoff vorliegt. Tatsächlich erwies sich das Kondensationsprodukt gegen Brom und Permanganat als ungesättigt; ein durch Kochen mit Essigsäureanhydrid[16]) dargestelltes Acetat ergab nur die VZ 47, während sich für das Acetat des Kondensationsprodukts mit Terpineol 170 errechnen würde.

[16]) Die Bestimmung der OH-Z versagt bei tertiären Hydroxylgruppen.

Kondensation mit Ölsäure

38 g 3-tert.-Butyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol und 260 g frisch destillierte Ölsäure wurden bis 230° erhitzt, worauf die überschüssige Ölsäure bei 2 mm Druck abdestilliert wurde. Der 59 g wiegende Rückstand (bei 280° im Kolben) wurde in Äther gelöst und das saure Kondensationsprodukt mit Sodalösung ausgezogen. Nach der Aufarbeitung bildete es ein dunkelbraunes zähflüssiges Öl, welches sich als völlig gesättigt erwies und keine Hydroxylgruppe enthielt.

1,0 g Subst. verbr. 4,23 ccm n/2-NaOH.

$C_{30}H_{50}O_3$ Ber. 1 Carboxyl 4,36 ccm

Der aus dem Kondensationsprodukt dargestellte Cyclohexylester war ebenfalls ölig.

Kondensation mit Abietinsäure

Zur Umsetzung gelangten 42 g 3-tert.-Butyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol und 131 g Abietinsäure, welche durch Hochvakuumdestillation von Kolophonium und nachfolgende Krystallisation des Destillats aus Aceton dargestellt wurde. Aufarbeitung wie im vorhergehenden Versuch. Aus dem Sodaauszug wurden 53 g helles Harz erhalten, welches mit keinem Lösungsmittel zur Krystallisation gebracht werden konnte.

1,0 g Subst. verbr. 4,43 ccm n/2-NaOH.

$C_{32}H_{46}O_3$ Ber. 1 Carboxyl 4,18 ccm.

Das Harz enthielt vermutlich noch etwas Abietinsäure, deren restlose Abtrennung sehr schwierig ist.

3 (oder 2), 6,8-Trimethyl-benzopyran-2 (oder 3)-carbonsäure und deren Äthylester

40 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol wurden mit 100 g Acetessigester auf 200° erhitzt, wobei dieser allmählich abdestillierte. Die letzten Reste des Acetessigesters wurden im Vakuum entfernt. Der 63 g betragende Rückstand erstarrte bereits beim Abkühlen zu einem Krystallbrei. Die abgesaugten Krystalle wurden mehrfach aus Methanol umkrystallisiert und schmolzen schließlich bei 75,5°. Sie färbten sich schnell gelblich und weniger reine Präparate verschmierten bald unter Gelb- und Grünfärbung. Gegen Brom und Permanganat ver-

hielt sich die Substanz ungesättigt, doch konnte bei Versuchen zur katalytischen Hydrierung mit Platinmohr oder Palladium auf $BaSO_4$ nicht die geringste Wasserstoffaufnahme erreicht werden.

2,530 mg Subst.: 6,74 mg CO_2, 1,69 mg H_2O.

$C_{15}H_{18}O_3$ Ber. C 73,13 H 7,37 Gef. C 72,66 H 7,47

100 mg Subst. verbr. 95 mg Jod; Ber. J_1 103 mg Jod.

Durch Verseifung des Esters wurde die Trimethylbenzopyrancarbonsäure selbst erhalten, die sich ebenfalls nicht katalytisch hydrieren ließ. Schmp. 230—235° (Zers.) nach Krystallisation aus Alkohol.

2,475 mg Subst.: 6,47 mg CO_2, 1,54 mg H_2O.

$C_{13}H_{14}O_3$ Ber. C 71,52 H 6,46 Gef. C 71,29 H 6,96.

6,8-Dimethyl-2 (oder 3)-phenyl-benzopyran-3 (oder 2)-carbonsäure

8 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol wurden mit 18,5 g Phenylpropiolsäureester bis auf 200° gebracht. Bei dieser Temperatur setzte eine exotherme Reaktion ein, wodurch sich die Masse bis auf 250° erhitzte. Nach dem Abkühlen wurde durch Vakuumdestillation aufgearbeitet. Neben 7,5 g unverändertem Ester wurden zwischen 270 und 300° bei 15 mm Druck 8,8 g Hauptdestillat und 7,4 g Rückstand erhalten. Ersteres wurde verseift, angesäuert, in Äther aufgenommen und mit Sodalösung ausgezogen. Beim Ansäuern derselben schied sich ein braunes Öl ab, in welchem sich nach mehreren Tagen Krystalle zeigten. Sie wurden isoliert und mehrfach aus Essigester umkrystallisiert. Die Analyse der unter Zersetzung bei 205—208° schmelzenden Substanz stimmt einigermaßen mit der erwarteten Dimethyl-phenyl-benzopyrancarbonsäure überein.

2,545 mg Subst.: 7,15 mg CO_2, 1,32 mg H_2O.

$C_{18}H_{16}O_3$ Ber. C 77,11 H 5,76 Gef. C 76,62 H 5,80

Versuche, bei welchen keine Chroman- oder Benzopyranbildung zustande kam

Versuche mit p-Oxybenzylalkoholen

10 g 3,5-Dimethyl-4-oxybenzylalkohol wurden wie üblich mit 40 g Maleinsäurediäthylester erhitzt und destilliert. Es

hinterblieben nur 9 g Rückstand, eine Menge, die annähernd dem Härtungsrückstand des Phenolalkohols entspricht. Demnach war schon gewichtsmäßig zu erkennen, daß eine nennenswerte Kondensation mit dem Fremdstoff nicht stattgefunden haben konnte. Tatsächlich ergab die weitere Aufarbeitung nur Produkte, die bei der Verharzung des Phenolalkohols für sich auch entstehen.

In ähnlicher Weise wurden nach dem Erhitzen von 12 g 2,6-Dimethyl-4-oxybenzylalkohol und 60 g Maleinsäureester nur 11 g Rückstand und bei einem Versuch mit 11 g 2-Methyl-5-isopropyl-4-oxybenzylalkohol und 55 g Maleinsäureester nur 9,5 g Rückstand erhalten. In keinem Falle hatte demnach eine Bindung von Fremdstoff stattgefunden.

Versuche mit Methylolgruppen enthaltende Phenoläthern

a) mit 3,5-Dimethyl-6-methoxybenzylalkohol

3,5-Dimethylol-6-oxybenzylalkohol wurde mit Dimethylsulfat an der phenolischen Hydroxylgruppe veräthert. Der Phenoläther, der durch sorgfältiges Ausschütteln mit verdünnter Lauge von unverändertem Phenolalkohol befreit worden war, blieb ölig.

25 g dieses Äthers wurden mit 50 g Crotonsäure bis auf 230° erhitzt, wobei diese fast restlos abdestillierte. Die letzten Reste der Crotonsäure wurden i. V. entfernt. Als Rückstand dieses Äthers blieben 24 g eines festen Harzes, welches praktisch keine freien Säuregruppen enthielt, jedoch einen geringen Teil Crotonsäure in Esterform gebunden hatte (SZ 19; VZ 68).

b) mit p-Kresoldialkohol-benzyläther

Der Benzyläther des p-Kresoldialkohols wurde in alkalischer Lösung mit Benzylchlorid dargestellt. Schmp. 111,5°.

52 g des Äthers wurden mit 70 g Crotonsäure in gewohnter Weise erhitzt und destilliert. Rückstand 64 g, davon ein kleiner Teil gehärtet, der Rest ölig. Die Gewichtszunahme beruhte in diesem Fall jedoch nur auf Esterbindung der Crotonsäure, wie aus der sehr niedrigen SZ 16 und der hohen VZ 116 hervorging.

Bei einem Versuch, der mit 42 g des Äthers und 142 g Crotonsäurebutylester durchgeführt wurde, hinterblieben nur 41 g Rückstand.

Versuche mit zu niedrig siedenden Fremdstoffen

a) 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol konnte in der üblichen Weise weder mit Crotonaldehyd noch mit Cyclohexen umgesetzt werden, da diese abdestillierten, ohne daß die Reaktionstemperatur erreicht wurde.

b) 40 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol wurden mit 100 g Cyclohexen im Bombenrohr auf 240° gebracht. Hierbei trat Wasserabscheidung ein, jedoch ergab die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nur 38 g Rückstand, der kein gebundenes Cyclohexen mehr erkennen ließ, sondern nur aus Eigenverharzungsprodukten des Phenolalkohols bestand.

c) 11 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol und 32 g Phenylacetylen wurden unter Abdestillieren des letzteren bis auf 190° gebracht und durch kurzes Evakuieren bei dieser Temperatur von dem Kohlenwasserstoff restlos befreit. Rückstand 10,5 g; er bestand nur aus Eigenverharzungsprodukten des Phenolalkohols.

Versuche mit Furanderivaten

a) 40 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol wurden mit 100 g frisch destilliertem Furfurol bis auf 220° erhitzt und in üblicher Weise destilliert. Auch hier ergab sich keine Mengenzunahme im Rückstand. Mittels Hydroxylaminchlorhydrat konnten in diesem keine Carbonylgruppen festgestellt werden.

b) 40 g des obigen Phenolalkohols und 100 g Brenzschleimsäure ergaben nach der Destillation nur 39 g Rückstand mit SZ 14 und VZ 38. Demnach konnten höchstens sehr geringe Mengen der Brenzschleimsäure esterartig gebunden worden sein.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. S. Kautz (Chemisches Institut der Universität Freiburg/Br.) ausgeführt.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau

Polymorphie des 1,3,5-Tricyclohexylbenzols. Dihydroterphenyl

Von **Walter Hückel** und **Joachim Datow**

(Eingegangen am 14. März 1941)

Bei der Darstellung von Terphenyl nach dem von Hückel und Bretschneider[1]) abgeänderten Verfahren von v. Braun[2]) wurde unter den Kondensationsprodukten des Cyclohexylbenzols mit Cyclohexylchlorid neben dem p-Dicyclohexylbenzol eine in Benzol schwer lösliche Verbindung erhalten, die durch ihr eigenartiges Verhalten beim Schmelzen auffiel. Sie erwies sich als das kürzlich von B. B. Corson und W. N. Ipatieff[3]) beschriebene 1,3,5-Tricyclohexylbenzol, das diese Forscher bei der durch Aluminiumchlorid katalysierten Reaktion zwischen Benzol und Cyclohexan erhalten haben. Bei der Reaktion zwischen Cyclobenzylbenzol und Cyclohexylchlorid beobachtete es zuerst J. Datow, als er für die Kondensation in Schwefelkohlenstofflösung Aluminiumchlorid verwendete, das kurze Zeit an der Luft gelegen hatte. Mit solchem Aluminiumchlorid kommt die Reaktion rascher in Gang als mit frisch sublimiertem, ohne daß dadurch die Ausbeute an p-Dicyclohexylbenzol nennenswert beeinträchtigt wird. Bei der Destillation der Reaktionsprodukte findet sich das 1,3,5-Tricyclohexylbenzol in der höheren, zwischen 230 und 250° unter 18 mm übergehenden Fraktion, die zunächst als zähe Masse erstarrt, durch Anreiben mit Benzol oder Aceton aber sehr leicht zum Krystallisieren zu bringen ist. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz hat einen $Sdp._{15}$ 260°.

[1]) Liebigs Ann. Chem. **540**, 180 (1939).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1180 (1927).
[3]) J. Amer. chem. Soc. **59**, 646 (1937).

Der Schmelzpunkt der Krystalle hängt sehr stark vom Lösungsmittel ab, aus dem sie umkrystallisiert werden. Corson und Ipatieff bemerken, daß der Schmp. 68° erst nach dem Erwärmen i. V. scharf wird; beim Umkrystallisieren aus Aceton wurden zunächst niedrigere Schmelzpunkte beobachtet.

Den Schmelzpunktsanomalien wurde nachgegangen.

Bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel wurden folgende ungefähre Schmelzpunkte festgestellt:

Äther	68°	Alkohol	68°	Isoamyl-	
Aceton	55—60°	Tetrachlorkohlenstoff	80—84°	alkohol	68°
Chloroform	50°	Benzol	80—83°	Essigsäure-	
Essigester	70°	Cyclohexan	80—87°	anhydrid	65°
		Toluol	68°		
		Eisessig	68°		

Hierzu sind im einzelnen noch folgende Einzelbeobachtungen gemacht worden.

Aus Aceton kommen Rhomben vom Schmp. 58—65° heraus, die nach einiger Zeit trübe werden, wobei sich gleichzeitig der Schmelzpunkt erhöht. Ebenfalls Rhomben, aber von höherem Schmelzpunkt, beobachtet man beim Umkrystallisieren aus Benzol, bald 78—82°, bald 80—83°, und aus Dioxan, Schmp. 95—100°. Die aus Benzol herausgekommenen Krystalle lassen unter dem Mikroskop besonders schöne, den Spaltrhomboedern des Kalkspats gleichende Rhomboeder erkennen. Aus Dioxan kommt schon bei Temperaturen oberhalb 88° die Substanz krystallin heraus; in diesem Falle erhält man körnige Krystalle, die sich unter dem Mikroskop wie beim Krystallisat aus Benzol größtenteils als doppelbrechende Rauten erweisen; der Schmelzpunkt kann beim Krystallisieren aus Dioxan bis auf 120—127° getrieben werden, wenn man langsam bei etwa 80° auskrystallisieren läßt. Beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator während 3 Tagen ging er auf 90—110° zurück, ohne daß die Krystalle dabei merklich an Gewicht verloren (Gewichtsverlust etwa 1%).

Aus Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol sowie aus Eisessig oder Dimethylsulfat erhält man einigermaßen scharf bei 67° schmelzende Nadeln mit gerader Auslöschung. Legt man die Rhomben bildenden Krystalle aus Aceton, Benzol oder Dioxan unter Alkohol, so wandeln sie sich in die Nadeln um. Unter Aceton, Benzol und Dioxan werden die Nadeln trübe. Durch

Sublimation entstehen ebenfalls Nadeln, die bei 68—69° schmelzen. Aus der Schmelze krystallisiert zunächst immer die Form vom Schmp. 68°.

Die Untersuchung der Krystallisate unter dem Polarisationsmikroskop ergibt, daß die bei 68° schmelzenden Nadeln einheitlich sind, da sie durchweg gerade Auslöschung zeigen. Dagegen sind die aus Dioxan erhaltenen Krystallisate uneinheitlich; die Krystalle löschen größtenteils schief aus, doch sind einzelne Krystallblöcke von gerader Auslöschung darunter.

Die aus Benzol erhaltenen Rhomboeder zeigen schiefe Auslöschung.

Die Gegenwart der einen Form wirkt offensichtlich nicht als Keim bei der Umwandlung, wie etwa bei den polymorphen cis-Zimtsäuren. Es kann sogar unter Umständen die höher schmelzende Form beim einmaligen Umkrystallisieren aus Lösungsmitteln, aus denen normalerweise die niedrig schmelzende herauskommt, erhalten bleiben. So zeigte ein erst dreimal aus Dioxan erhaltenes Krystallisat vom Schmp. 90—120° nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den gleichen Schmelzpunkt, der erst nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 68° zurückging; ähnliche Beobachtungen macht beim Umkrystallisieren der aus Dioxan erhaltenen Krystalle aus Cyclohexan.

Die hochschmelzenden Krystalle geben ein kleineres Molekulargewicht bei der kryoskopischen Bestimmung in Cyclohexan als die bei 68° schmelzenden Nadeln. Für die ersteren liegt der gefundene Wert meist um rund 300, also unter dem theoretischen 324,3, für die letzteren mit rund 350 darüber. Corson und Ipatieff geben für ihre bei 68° schmelzende Substanz ebenfalls das Molgewicht zu 350 an, freilich ohne zu erwähnen, in welchem Lösungsmittel es bestimmt worden ist.

Die Beobachtungen über die unterschiedlichen Molekulargewichte sind wiederholt an Präparaten verschiedener Bereitung und mit verschiedener Vorbehandlung gemacht worden. Als Ursache ist die Gegenwart von etwas Lösungsmittel anzunehmen, wie sich zumal aus der Analyse der aus Dioxan erhaltenen Krystalle ergibt, für die sich die gefundenen Werte von C und H nicht zu 100% ergänzen.

Kryoskopische Bestimmungen in Dioxan erscheinen wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in kaltem Dioxan unzuverlässig; es ergab sich daraus ein nicht ganz doppelt so hohes Molekulargewicht wie das theoretische. Ebullioskopische Bestimmungen in Dioxan gaben stark, zwischen 544 und 670, schwankende Werte, die bis an das Doppelte des theoretischen Molgewichts heranreichen.

Analyse eines bei 68° schmelzenden, aus Äthylalkohol krystallisierten Präparates (I):

5,064 mg Subst.: 16,455 mg CO_2, 5,022 mg H_2O.

Aus Amylalkohol krystallisiertes Präparat, Schmp. 67° (II):

4,062 mg Subst.: 14,846 mg CO_2, 4,466 mg H_2O.

Ber.	C 88,81	H 11,19
Gef.	„ 88,62, 89,10	„ 11,10, 10,85

Molgewichte der bei 68° schmelzenden Form in Cyclohexan

1. Sublimierte Nadeln

	C_6H_{12} (g)	Subst. (g)	Δ in °	Mol.-Gew.
Präparat I, Schmp. 64—67°	15,380	0,0980	0,361	353
		0,1906	0,714	348
Präparat II, Schmp. 67°	15,704	0,140	0,495	360
		0,257	0,900	364
Präparat III, Schmp. 68° mehrfach sublimiert	15,234	0,1238	0,460	352
		0,2317	0,865	351

2. Nadeln aus Alkohol

I. Exsiccatortrocken	15,666	0,1519	0,570	344
		0,2305	0,853	350
II.[1]) Nadeln aus Äthylalkohol, bei 56° i. V. 2 Stunden getrocknet	17,173	0,1384	0,463	352
		0,2986	1,019	345
III.[1]) Nadeln aus Äthylalkohol, bei 56° i. V. 5 Stunden getrocknet	17,000	0,1402	0,480	347

Das Molgewicht ist also zweifellos etwas höher als das theoretische 324.

Molgewichte der unscharf um 100° schmelzenden Form (exsiccatortrocken)

	C_6H_{12} (g)	Subst. (g)	Δ in °	Mol.-Gew.
Präparat I, 1-mal aus Dioxan	15,171	0,123	0,535	303
		0,229	1,005	300
Präparat II, 3-mal aus Dioxan, Schmp. 98—115°	15,547	0,1055	0,459	296
		0,2523	1,119	291
Präparat III = Präp. II, noch 1-mal aus Äthanol, Schmp. 90—120°	15,542	0,1026	0,470	281
		0,1940	0,907	275

[1]) Messungen von Dr. Edmund Simmersbach.

Molgewichte der bei 120—127° schmelzenden Form[1]) nach verschiedener Vorbehandlung

	C_6H_{12} (g)	Subst. (g)	Δ in °	Mol.-Gew.
1. Gefiederte Krystalle aus Dioxan, exsiccatortrocken, nach 5 Std.	15,66	0,2326	1,000	301
2. Krystalle aus Dioxan, 14 Std. bei 56° i. V. in der Pistole getrocknet	15,66	0,2610	1,039	324
3. Die bei 68° schmelzende Form, mit Dioxan übergossen, Nadeln zerfallen zu weißem Pulver, ohne zu lösen wurde abfiltriert, bei 56° vakuumtrocken	11,342	0,1351	0,762	316
In Dioxan kryoskopisch[1])				
5 Std. bei 56° i. V. i. d. Pistole	20,834	0,0654	0,030	523
Ebullioskopisch in Apparat von Rieche				
5 Std. bei 56° i. V. i. d. Pistole	4,194	0,0764	0,087	670
	4,194	0,1570	0,190	610

Im Apparat von Swietoslawski lagen die Werte näher beisammen zwischen 544 und 575.

Dihydroterphenyl

Da die Konstitution des Dihydroterphenyls, das durch Einwirkung von Natrium auf Terphenyl in flüssigem Ammoniak entsteht, noch nicht feststeht und außerdem der als Nebenprodukt auftretende, dem Terphenyl isomere Kohlenwasserstoff noch gänzlich unerforscht war, sollten die früher von Bretschneider[2]) angestellten Versuche weitergeführt werden. Auch jetzt konnte, da die Arbeit vorzeitig abgebrochen werden mußte, keine Klärung der Verhältnisse erreicht werden; da vorläufig keine Möglichkeit zur Fortführung der Versuche besteht, sei ihr Ergebnis in Kürze mitgeteilt.

Die wichtigsten Beobachtungen sind folgende. Aus der Molekularrefraktion des Dihydroterphenyls ergibt sich, daß das Dihydroterphenyl ein konjugiertes System enthält. Dennoch kann es auffallenderweise durch Natrium in flüssigem Ammoniak nicht weiter hydriert werden, sondern wird bei der Aufarbeitung unverändert zurückerhalten, obwohl, wie die Farberscheinungen erkennen lassen, zweifellos eine Einwirkung des Natriums

[1]) Messungen von Dr. Edmund Simmersbach.
[2]) A. a. O.

auf den Kohlenwasserstoff stattgefunden hat, denn je nach der Temperatur treten intensive grüne, violette und rote Farbtöne auf. Beim Erhitzen über 350° spaltet das Dihydroterphenyl 1 Mol Wasserstoff ab und geht ohne Bildung von Nebenprodukten in Terphenyl über.

Zur Darstellung des Dihydroterphenyls

Nach der Arbeitsvorschrift von Bretschneider kommen auf 12,5 g Terphenyl 4,8 g Natrium zur Anwendung, das ist fast das Doppelte der theoretischen Menge. Es wurde jetzt der Einfluß der Natriummenge auf die Ausbeute an Dihydroterphenyl und dem bei 152° schmelzenden Kohlenwasserstoff systematisch untersucht.

12,5 g Terphenyl mit 2,5 g Natrium gaben nur 5,5 g Dihydroterphenyl; rund die Hälfte Terphenyl wurde unverändert zurückerhalten.

12,5 g Terphenyl mit 4,8 g Natrium gaben 9 g Dihydroterphenyl, 0,5 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 152° und etwas unverändertes Terphenyl.

12,5 g Terphenyl mit 6,9 g Natrium gaben 10 g Dihydroterphenyl, 1 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 152°; fast kein Terphenyl mehr.

Die Trennung der Kohlenwasserstoffe geschah wie folgt: das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert; aus dem Äther fiel der größte Teil des Terphenyls aus. Beim Einengen erschien dann zunächst der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 152°. Wenn keine einigermaßen reine Krystalle vom Schmp. 152° mehr herauskamen, wurde der Äther verjagt und der Rückstand mit Cyclohexan aufgenommen. Dihydroterphenyl geht in Lösung, etwas Terphenyl bleibt ungelöst.

Dihydroterphenyl, Schmp. 70°. Molrefraktion bei 80°

$d_4^{80°} = 1{,}020$, $n_\alpha = 1{,}59159$, $n_{He} = 1{,}59943$, $n_\beta = 1{,}61742$

	M_α	M_D	M_β
Gef.	76,92	77,75	79,62
Ber.	74,38	74,99	76,32
EM	+2,54	+2,76	+ 3,30

Dihydroterphenyl gibt mit konz. Schwefelsäure eine Rotfärbung, gleichzeitig entweicht Schwefeldioxyd. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt Terphenyl aus.

0,71 g Dihydroterphenyl wurden im Kohlendioxydstrom auf 350° erhitzt. Aus der Schmelze stiegen Gasblasen auf. Erhalten wurden 47 ccm $H_2 = 60\%$ d. Th. Etwas Dihydroterphenyl hatte sich durch Sublimation der Umsetzung entzogen.

Dihydroterphenyl gibt mit Tetranitromethan eine intensive Gelbfärbung. Brom in Chloroformlösung wird jedoch nicht entfärbt. Dagegen reagiert in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Chlor. Es entsteht eine chlorhaltige Verbindung, die mehrmals aus Methanol umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt blieb unscharf bei 135—142°. Die Analyse stimmt mit Ausnahme des Kohlenstoffgehaltes auf ein Dichlordihydrodiphenyl:

4,313, 5,200 mg Subst.: 10,858, 13,100 mg CO_2, 1,786, 2,106 mg H_2O — 25,661 mg Subst.: 24,715 mg AgCl.

$C_{18}H_{14}Cl_2$	Ber. C 71,66	H 4,70	Cl 23,64
	Gef. „ 68,66, 68,71	„ 4,63, 4,53	„ 23,85

Mit Tetranitromethan ganz schwache Gelbfärbung.

Der bei 152° schmelzende Kohlenwasserstoff gibt mit Tetranitromethan eine schwache Gelbfärbung, ebenso wie Terphenyl.

Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine Rosafärbung, beim Erwärmen entsteht eine rote Lösung, aus der beim Erkalten ein roter, krystalliner Niederschlag ausfällt. Beim Verdünnen mit Wasser tritt vollständige Lösung mit bräunlicher Farbe ein; es scheint also eine lösliche Sulfonsäure entstanden zu sein. Terphenyl färbt sich mit konz. Schwefelsäure nicht.

Unter der Analysenquarzlampe fluoresciert der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 152° nur schwach, während Terphenyl stark blau fluoresciert. Dihydroterphenyl fluoresciert nur schwach; 4-Cyclohexyldiphenyl gar nicht; letzteres gibt mit Tetranitromethan eine intensive Gelbfärbung.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

Bemerkung zu der Arbeit von Bruno Schiedt[1]: Umsetzungen von Formamid mit Carbonylverbindungen

Von **Erwin Ott**

(Eingegangen am 10. März 1941)

Es ist dem Verfasser entgangen, daß die Anwendung von Formamid zur Darstellung von Aminen aus Carbonylverbindungen seit 15 Jahren eine intensive und sehr umfangreiche Bearbeitung im hiesigen Institut gefunden hat, wie sich aus den zahlreichen Veröffentlichungen ergibt[2]. Die vom Verfasser angegebenen Vorteile seiner Verwendung gegenüber dem Ammoniumformiat sind bereits bei seiner ersten Anwendung von uns erkannt und hervorgehoben worden. Die Angabe, daß Ingersoll und Mitarbeiter im Jahr 1937 das Verfahren erstmalig beschrieben haben sollen, ist daher ebenfalls nicht zutreffend.

[1] Bruno Schiedt, J. prakt. Chem. [2] **157**, 203 (1941).

[2] Ed. Zinnius, Dissertation S. 9 und 43—48 (Münster i. W. 1930); E. Ott, Liebigs Ann. Chem. **488**, 193 (1931); Richard Wegler, Diss. Stuttgart 1931; Samy Sadeddin, Diss. S. 4 und 13 (Stuttgart 1933); Victor Haegele, Diss. S. 18 (Stuttgart 1933); R. Wegler u. A. Rüber, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1057 (1935); R. Wegler u. W. Frank, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 2073 (1936); A. Rüber u. Wilhelm Frank, Dissertationen (Stuttgart 1935 und 1937).

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über die Konstitution der Evonymus-Guttapercha

270. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[1]

Von **H. Staudinger** und **Kl. Fischer**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1941)

1. Problemstellung

Bei niedermolekularen einheitlichen Stoffen mit Fadenmolekülen[2]), ferner bei Polyestern[3]) gilt folgende Beziehung zwischen den Viscositätszahlen ($= \eta_{sp}/c$-Werten) und der Kettengliederzahl n:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_{äqu} \cdot n$$

$K_{äqu}$ ist in Benzollösung $0{,}95 \cdot 10^{-4}$[4]). Die Gültigkeit dieses Gesetzes wurde bei Verbindungen mit einer Kettengliederzahl von 20—1600 nachgewiesen. Berechnet man unter Benutzung dieser Konstanten aus den Viscositätszahlen die Kettengliederzahlen und daraus die Durchschnittsmolekulargewichte für Kautschuk, Guttapercha und Balata, so findet man diese nur $^1/_3$

[1]) Zugleich 51. Mitteilung über Kautschuk; 50. Mitteilung. J. prakt. Chem. [2] **157**, 158 (1940); 269. Mitteilung: H. Staudinger u. K. Eder, Naturwiss. **29**, 221 (1941).

[2]) Vgl. die Zusammenstellung in H. Staudinger's Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg, Braunschweig 1940, S. 54.

[3]) H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] **155**, 129 (1940); H. Staudinger u. O. Nuss, J. prakt. Chem. [2] **157**, 284 (1941).

[4]) Bei H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 706 (1935) ist der Wert $0.93 \cdot 10^{-4}$ angegeben. Bei den Arbeiten über die Polyprene genügt der obige abgerundete Wert.

bis $^1/_5$ so groß, wie die durch osmotische Bestimmungen erhaltenen Werte. Die $K_{äqu}$-Werte dieser Produkte sind somit weit niedriger als die von den genannten niedermolekularen Produkten. Da die $K_{äqu}$-Werte von synthetischen Polybutadienen, deren Makromoleküle verzweigt sind, ungefähr die gleiche Größe haben wie die der natürlichen Polyprene, so zogen wir die Schlußfolgerung, daß auch die Makromoleküle der natürlichen Polyprene verzweigt sein können [1].

Es schien dabei nicht ausgeschlossen, daß die Makromoleküle der natürlichen Polyprene entsprechend der früheren Annahme unverzweigte Fadenmoleküle sind, und daß sich die Verzweigungen erst durch sekundäre Reaktionen gebildet haben. So kann z. B. schon durch Einwirkung von Luft auf Latex eine Verknüpfung der Fadenmoleküle durch Sauerstoffbrücken erfolgen [2]. Dafür spricht die Beobachtung, daß der Kautschuk in altem Latex mehr unlösliche, begrenzt quellbare Anteile enthält als der Kautschuk in frischem [3]. Bisher war es uns nicht möglich, einen direkt aus einem Heveastamm in indifferenter Gasatmosphäre abgezapften Latex zu untersuchen. Nur die Untersuchung eines solchen Materials könnte eine Entscheidung über den Aufbau des nativen Kautschuks liefern [4].

Es war deshalb für die Bearbeitung dieser Frage wertvoll, daß uns durch das Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. J. Liese vom Botanischen Institut der forstlichen Hochschule Eberswalde, ein Polypren aus Wurzeln von Evonymus Europaea zur Verfügung gestellt wurde [5], und daß wir aus diesen Wurzeln unter Ausschluß von Luftsauerstoff das Polypren gewinnen konnten. Dieses ist nach den folgenden Untersuchungen mit

[1] Vgl. H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 19 (1940).

[2] H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. 488, 153 (1931); H. Staudinger u. E. O. Leupold in H. Staudingers „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose", Verlag Springer, Berlin 1932, S. 442.

[3] Vgl. E. Hauser, Latex, Verlag Steinkopff, Dresden 1927, S. 165.

[4] Vgl. dazu C. O. Weber, Über den Kautschuk in frischem Latex, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3108 (1903); C. Harries, Über natürliche und künstliche Kautschukarten, Verlag Springer 1919, S. 236.

[5] Für die Überlassung dieses Materials danken wir Herrn Prof. Dr. Liese verbindlichst.

der tropischen Guttapercha und Balata identisch[1]). Die Evonymus-Guttapercha wird wie das tropische Produkt aus Lösungen krystallisiert erhalten[2]). Das krystallisierte, faserige Produkt gibt nach dem Dehnen, wie die Aufnahmen zeigen, die von Herrn Dozent Dr. E. Plötze[3]) im Physikalischen Institut der Universität Freiburg ausgeführt wurden, das gleiche Röntgendiagramm wie Guttapercha und Balata. Ferner zeigt diese Evonymus-Guttapercha die gleichen K_m-Werte wie die tropische Guttapercha und Balata.

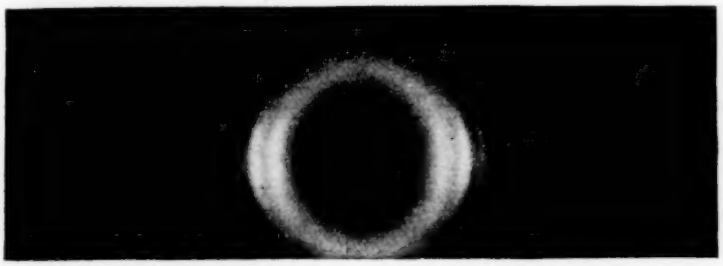


Abb. 1. Debye-Scherrer-Diagramm von Evonymus-Guttapercha. [CuK_a-Strahlung (0,01 mm Ni). Kameradurchmesser = 57 mm]

2. Gewinnung der Evonymus-Guttapercha

Die grün-grauen nicht elastischen Felle von Evonymus-Guttapercha wurden zur Reinigung ein Tag mit Aceton extrahiert, dann in Toluol gelöst; nach dem Filtrieren wird der Kohlenwasserstoff aus der Toluollösung mit einem Gemisch von Aceton und Methanol ausgefällt. Zur Reinigung wurde das Produkt nochmals aus der Toluollösung mit dem gleichen Fällungsmittel ausgefällt und so eine weiße, schwach elastische Masse erhalten, die im Aussehen der gereinigten tropischen Guttapercha gleicht. Dieses Produkt (Evonymus-Guttapercha I) hat

[1]) Dabei ist zu beachten, daß man makromolekulare Stoffe nicht mit derselben Sicherheit identifizieren kann wie niedermolekulare Stoffe. Es ist daher immer noch möglich, daß lediglich das allgemeine Bauprinzip dieser verschiedenen Guttaperchasorten das gleiche ist, daß aber noch Unterschiede in der Konstitution vorhanden sind, die man heute noch nicht erkennen kann.

[2]) F. Kirchof, Kautschuk 5, 175 (1929).

[3]) Für die Ausführung der Aufnahmen danken wir Herrn Dr. E. Plötze bestens.

ebenfalls einen zu niederen K_m-Wert, und zwar ungefähr den gleichen wie die tropische Balata und Guttapercha.

Da bei diesem Material eine nachträgliche Veränderung der ursprünglichen Fadenmoleküle durch Autoxydation nicht ausgeschlossen war, so stellten wir Guttapercha aus Wurzelrinden der Pflanze selbst her. Zu diesem Zwecke wurden die frisch zugesandten Wurzeln rasch entrindet, die zerkleinerten guttaperchahaltigen Rinden zur Entfernung von Verunreinigungen 12 Stunden mit Aceton extrahiert und dann mit Toluol 48 Stunden bei 40° C die Guttapercha extrahiert. Der aus der Toluollösung ausgefällte Kohlenwasserstoff (Guttapercha II) besitzt ebenfalls einen zu kleinen K_m-Wert. Um eine Autoxydation des Kohlenwasserstoffes zu vermeiden, setzten wir bei einem weiteren Versuch der Toluollösung geringe Mengen Hydrochinon zu, da dieses als Antioxydans den autoxydativen Abbau der Polyprene verzögert[1]).

Auch dieses Produkt (Guttapercha III) hat ungefähr den gleichen K_m-Wert wie Produkt I und II. Es wurden dann schließlich Evonymuswurzeln, die uns unter Luftausschluß in einem mit Kohlensäureatmosphäre gefüllten Gefäß zugesandt worden waren, unter Hydrochinonzusatz verarbeitet. Aber auch dieses unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gewonnene Produkt (Guttapercha IV) hat den gleichen K_m-Wert.

Wie in der früheren Arbeit über Kautschuk geschildert[2]), so wurden auch hier wieder sämtliche Operationen unter peinlichstem Luftausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt; auch wurden Gefäße von dunkelbraunem Glas verwandt, um eine Veränderung des Polyprens durch Licht zu vermeiden[3]).

[1]) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse u. P. Lotte, Ind. Engng. Chem. **22**, 549 (1930); Ch. Dufraisse, Rev. gén. Caoutschuk **8**, Nr. 71 (1931); H. Staudinger u. E. O. Leupold, in H. Staudingers „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose", Verlag Springer, Berlin 1932, S. 422.

[2]) H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 19 und 158 (1940).

[3]) Über den autoxydativen Abbau der Polyprene im Licht vgl. J. G. Fol, Kolloid-Z. **12**, 131 (1913); A. van Rossem, Kolloid-Beih. **10**, 101 (1918); H. Staudinger u. E. O. Leupold, in H. Staudingers „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose", Verlag Springer, Berlin 1932, S. 420.

Endlich wurden auch die Lösungsmittel durch Destillation im gereinigten Stickstoff von Sauerstoff befreit. Daß unter diesen Bedingungen ein reiner Kohlenwasserstoff gewonnen wird, zeigen die Analysen[1]) der Tab. 1.

Tabelle 1

Analysen von Kohlenwasserstoffen der Evonymus-Guttapercha

Produkt	DP	% C	% H	% Asche von der Analyse abgezogen
Evonymus-Guttapercha I aus Rohguttapercha	1500	88,19	11,66	aschefrei
Evonymus-Guttapercha II aus Wurzeln ohne Hydrochinonzusatz	1350	88,04	12,08	0,05
Evonymus-Guttapercha III aus Wurzeln mit Hydrochinonzusatz	1600	88,00	11,90	0,03
Evonymus-Guttapercha IV aus Wurzeln mit Hydrochinonzusatz	1600	88,15	12 00	0,2
Evonymus-Guttapercha V aus Wurzeln mit Hydrochinonzusatz				
Fraktion 1	2000	87,90	12,10	aschefrei
Fraktion 4	1450	88,18	11,95	„

3. Bestimmung des Durchschnittsmolekulargewichtes durch osmotische Messungen

Die Bestimmung des Durchschnittsmolekulargewichtes wurde in der von G. V. Schulz[2]) konstruierten Zelle ausgeführt; auch hier wie bei den entsprechenden Untersuchungen des Kautschuk verwandten wir Zellen aus V 4 A-Stahl, da sich nur in diesen ein Abbau der Polyprene vermeiden läßt. Um den autoxydativen Abbau von Guttapercha zu verhindern, verwandten wir bei einer Reihe von Versuchen als Lösungsmittel Toluol, das mit Hydrochinon gesättigt war, nachdem wir uns überzeugt hatten, daß dieser Hydrochinonzusatz die Einstellung des osmotischen Druckes nicht beeinflußt. Das Durchschnittsmolekurlargewicht wurde einerseits aus den lim p/c-Werten durch graphische Extrapolation[3]), andererseits aus den s-Werten nach G. V. Schulz[2]) ermittelt.

[1]) Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. S. Kautz ausgeführt.
[2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 317 (1936).
[3]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929).

Die Guttaperchasorten III und IV haben die gleichen p/c-Kurven, die von Produkt II verläuft annähernd parallel.

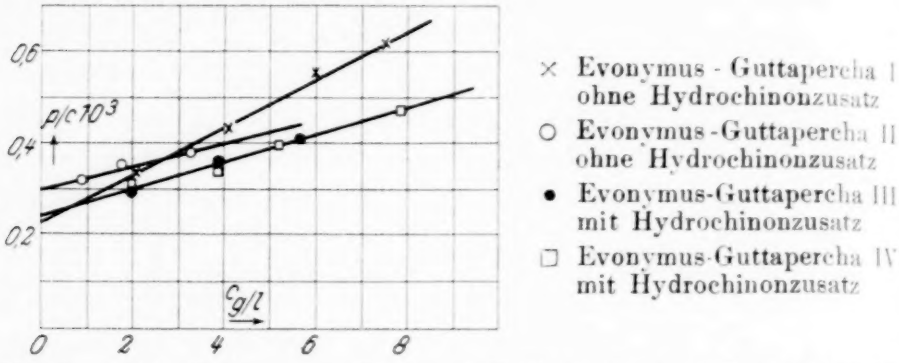


Abb. 2. $(p/c)c$-Kurven von Evonymus-Guttapercha in Toluol bei 27° C

Die p/c-Kurve der Guttapercha I zeigt dagegen einen etwas anderen Verlauf, möglicherweise deshalb, weil die Makromoleküle dieses Materials durch Autoxydation etwas verändert sind.

Die s-Werte der reinen Guttaperchasorten II, III und IV liegen nach Abb. 2 auf einer Geraden, und diese s-Gerade ist identisch mit der von reiner tropischer Balata und Guttapercha,

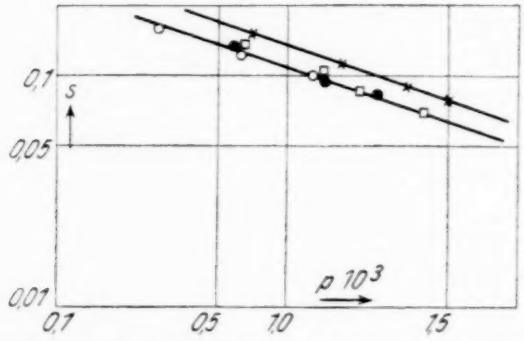


Abb. 3. Abhängigkeit des spezifischen Wirkungsvolumens (s) vom osmotischen Druck (p) bei Evonymus-Guttapercha

die aus Latex gewonnen wurden[1]). Dagegen liegen die s-Werte der Guttapercha I auf einer etwas anderen Geraden. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß die Makromoleküle der Guttapercha I mit denen von II, III und IV nicht streng polymerhomolog sind. (Vgl. Tab. 2.)

[1]) H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 19 (1940).

Tabelle 2

Osmotische Messungen an Kohlenwasserstoffen der Evonymus-Guttapercha in Toluol bei 27° C

c g Liter	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	s	DM	DP
		Evonymus-Guttapercha I ohne Hydrochinonzusatz			
2,04	0,67	0,33	0,130	102 000	
4,04	1,74	0,43	0,112	104 000	
5,99	3,27	0,55	0,090	98 000	
7,99	4,92	0,62	0,078	105 000	
				103 000	1500
		Evonymus-Guttapercha II ohne Hydrochinonzusatz			
0,87	0,28	0,32	0,160	89 000	
1,80	0,63	0,35	0,125	90 000	
3,50	1,32	0,38	0,098	98 000	
				93 000	1350
		Evonymus-Guttapercha III mit Hydrochinonzusatz			
2,00	0,59	0,30	0,130	111 000	
3,90	1,39	0,36	0,096	110 000	
5,70	2,37	0,41	0,082	110 000	
				110 000	1600
		Evonymus-Guttapercha IV mit Hydrochinonzusatz			
2,00	0,62	0,31	0,130	107 000	
3,90	1,40	0,36	0,098	110 000	
5,20	2,05	0,40	0,084	110 000	
7,90	3,79	0,47	0,063	110 000	
				109 000	1600

In Tab. 3 werden die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Polymerisationsgrade der Evonymus-Guttapercha verglichen.

Tabelle 3

Vergleich der Durchschnittspolymerisationsgrade der Evonymus-Guttapercha nach der lim-Methode und nach s-Werten

Produkt	$\lim_{c \to 0} p/c$	DP aus limes-Werten	DP aus s-Werten
Evonymus-Guttapercha I	0,23	1550	1500
Evonymus-Guttapercha II	0,30	1200	1350
Evonymus-Guttapercha III	0,24	1500	1600
Evonymus-Guttapercha IV	0,24	1500	1600

4. Bestimmung der K_m-Werte der Evonymus-Guttapercha

Viscositätsmessungen an Lösungen von Evonymus-Guttapercha wurden unter Luft- und Lichtausschluß in Toluollösung bei 20° C ausgeführt.

Tabelle 4

Viscositätsmessungen an Lösungen von Evonymus-Guttapercha in Toluol bei 20° C

Produkt	c_g Liter	η_r	η_{sp}/c
Evonymus-Guttapercha I	0,784	1,161	0,205
	0,695	1,143	0,203
Evonymus-Guttapercha II	0,450	1,063	0,140
	0,440	1,064	0,145
Evonymus-Guttapercha III	0,396	1,081	0,204
	0,404	1,083	0,205
Evonymus-Guttapercha IV	0,612	1,138	0,226
	0,622	1,141	0,226

Bei 60° C ist die spezifische Viscosität der Lösungen ungefähr die gleiche wie bei 20° C. Die Lösungen der Evonymus-Guttapercha zeigen also wie die der tropischen Balata und Guttapercha keine Temperaturabhängigkeit[1]. (Vgl. Tab. 5.)

Tabelle 5

Vergleich der Viscositätszahlen an Lösungen von Evonymus-Guttapercha bei 20 und 60° C

Produkt	η_{sp}/c 20° C	η_{sp}/c 60° C	$\frac{\eta_{sp}/c \text{ 60° C}}{\eta_{sp}/c \text{ 20° C}}$
Evonymus-Guttapercha I	0,205	0,193	0,94
	0,203	0,193	0,95
Evonymus-Guttapercha II	0,140	0,141	1,00
	0,145	0,144	1,00
Evonymus-Guttapercha III	0,204	0,202	0,99
	0,205	0,202	0,99
Evonymus-Guttapercha IV	0,226	0,224	1,00
	0,226	0,225	1,00

[1] Vgl. Tab. 5 mit Tab. 16 in H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 19 (1940).

Aus den nach der osmotischen Methode bestimmten Durchschnittspolymerisationsgraden und den Viscositätszahlen (den η_{sp}/c-Werten) der Tab. 4 wurden die K_m-Werte der Guttapercha ermittelt. Diese haben ungefähr die gleiche Größe wie die der tropischen Produkte; sie betragen also ungefähr $^1/_3$ der K_m-Konstante $3{,}8 \cdot 10^{-4}$, die durch Viscositätsmessungen an niedermolekularen Stoffen mit Fadenmolekülen erhalten wurde[1]). Wenn man also aus den Viscositätszahlen mit der letzten Konstanten das Molekulargewicht berechnet, so ist der so erhaltene Wert nur ungefähr $^1/_3$ des wirklichen Molekulargewichtes der Guttaperchasorten.

Tabelle 6

Bestimmung der K_m- und $K_{äqu}$-Werte der Evonymus-Guttapercha

Produkt	Lösungsmittel	DP osmotisch	η_{sp}/c	Scheinbarer DP viscos. $K_m = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$ für CCl_4 $K_m = 3{,}8 \cdot 10^{-4}$ für Toluol	DP osmotisch / DP viscos.	$K_m \cdot 10^4$	$K_{äqu} \cdot 10^4$
Guttapercha I [2])	Toluol	1900	0,305	720	2 6	1,6	0,40
Guttapercha II [2])	CCl_4	1650	0,265	620	2,7	1,6	0,41
Guttapercha III [2])	CCl_4	1550	0,210	550	2,8	1,4	0,34
Balata I [2]) . . .	„	1300	0,165	450	2,9	1,3	0,32
Balata II [2]) . .	„	1450	0,193	500	2,9	1,3	0,33
Evonymus-Guttapercha I	„	1500	0,204	550	2,4	1,4	0,39
Evonymus-Guttapercha II	„	1350	0,143	400	3,4	1,1	0,27
Evonymus-Guttapercha III	„	1600	0,204	550	2,9	1,3	0,32
Evonymus-Guttapercha IV	„	1600	0,226	600	2,7	1,3	0,32

5. Einheitlichkeit der Evonymus-Guttapercha

Es ist mehrfach die Frage diskutiert worden, ob die makromolekularen Naturprodukte wie Kautschuk und Cellulose[3]) aus Molekülen einer einheitlichen Größe aufgebaut sind, ob sie also einheitliche Stoffe wie die niedermolekularen Produkte sind. Von The Svedberg und seinen Mitarbeitern wurde

[1]) H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 707 (1935).

[2]) Vgl. H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 76, Tab. 37 (1940).

[3]) H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3132 (1930).

mittels der Ultrazentrifuge nachgewiesen, daß viele Proteine aus Teilchen gleicher Größe bestehen[1]). Nur ist bei diesen Produkten noch nicht sicher nachgewiesen, daß die Teilchen einer Proteinlösung Makromoleküle sind, doch ist wahrscheinlich, daß die lebenswichtigen Proteine einheitliche Stoffe einer bestimmten Konstitution sind[2]). Von E. Husemann wurde auch nachgewiesen[3]), daß das Xylan, dessen makromolekularer Bau durch polymeranaloge Umsetzungen bewiesen ist, eine einheitliche Verbindung ist. Sein Polymerisationsgrad ist allerdings relativ gering, er beträgt etwa 150.

In einer früheren Untersuchung wurde Balata, die aus Latex gewonnen war, auf Einheitlichkeit geprüft[4]). Diese Balata ließ sich durch Fraktionieren in höher- und niedermolekulare Anteile zerlegen; sie ist aber weit einheitlicher als die stark polymolekularen synthetischen Produkte, wie z. B. die Polystyrole[5]). Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß die Balata im Latex während des langen Transportes teilweise einen Abbau durch Luftsauerstoff erlitten hat, und daß dadurch die Uneinheitlichkeit hervorgerufen wird.

[1]) The Svedberg, Kolloid-Z. **67**, 13 (1934); **85**, 119 (1938); vgl. The Svedberg u. K. O. Pedersen, „Die Ultrazentrifuge", Verlag Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1940.

[2]) Vor kurzem wurde von G. Schramm u. H. Müller, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **266**, 43 (1940), der Nachweis geführt, daß Virusprotein durch Keten acetyliert werden kann, ohne daß sich die Teilchengröße und die physiologischen Eigenschaften verändern. Die Überführung in das acetylierte Derivat kann somit als eine polymeranaloge Umsetzung betrachtet werden; daraus ist zu folgern, daß ein Virusteilchen vom Molekulargewicht $2{,}3 \cdot 10^7$ ein Makromolekül darstellt, bei dem sämtliche $3 \cdot 10^6$ Atome untereinander durch Hauptvalenzen verbunden sind. Dies ist darum das größte Makromolekül, dessen Existenz bis jetzt nachgewiesen ist. Durch ähnliche Umsetzungen sollte auch der Nachweis für den makromolekularen Bau von Proteinmolekülen geführt werden, vgl. dazu die Einwirkung von Keten auf Insulin, Kurt G. Stern, J. biol. Chem. **122**, 371 (1937); Diphtherietoxin und Keten, A. M. Pappenheimer (jr.), J. biol. Chem. **125**, 201 (1938).

[3]) E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **155**, 13 (1940).

[4]) H. Staudinger u. H. F. Bondy, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 724 (1930).

[5]) Über die Unterschiede in der Polymolekularität von synthetischen Hochpolymeren und abgebauten hochpolymeren Naturprodukten vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 27 (1936).

Wir untersuchten deshalb die Evonymus-Guttapercha, die aus frischen Wurzeln unter den oben beschriebenen Vorsichtsmaßregeln gewonnen worden war. Diese läßt sich nur schwer durch fraktioniertes Fällen zerlegen, da auch bei vorsichtigem Zusatz von Aceton zu einer Toluollösung meist fast die gesamte gelöste Menge ausgefällt wird[1]). Beim Erwärmen löst sich innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls die gesamte Guttapercha wieder auf[2]). Ihre Fraktionierung gelang durch Abkühlen dieser acetonhaltigen Toluollösung auf 18°, 15°, 5° und 0°. Die ausgeschiedenen Mengen wurden in der Zentrifuge rasch abgeschleudert; ein völliger Luftausschluß war bei der letzten Operation nicht möglich. Die einzelnen Fraktionen wurden gewogen und ihr Durchschnittspolymerisationsgrad aus den Viscositätszahlen berechnet. Nach Tab. 7 haben die zwei ersten Fraktionen (etwa 60% der Gesamtmenge) denselben Durchschnittspolymerisationsgrad. Der der beiden nächsten Fraktionen III und IV ist nur wenig geringer[3]).

Tabelle 7

Fraktionierung der Evonymus-Guttapercha. (Viscositätsmessungen von Fraktionen der Evonymus-Guttapercha in Toluol bei 20° C)

Produkt	c g/Liter	η_r 20° C	η_{sp}/c	DP $K_m = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$	Menge in %
Evonymus-Guttapercha V unfraktioniert	0,628	1,154	0,245	1750	—
	0,680	1,168	0,247		
Fraktion I	0,636	1,177	0,278	2000	26
	0,636	1,177	0,278		
Fraktion II	0,732	1,200	0,273	1950	35
	0,646	1,179	0,277		
Fraktion III	0,696	1,159	0,228	1650	22
	0,708	1,166	0,230		
Fraktion IV.	0,712	1,144	0,202	1450	13
	0,748	1,150	0,201		

[1]) Die einzelnen Fraktionen konnten nicht abfiltriert werden, da sich die Filter durch die Guttapercha verstopfen.

[2]) Über die kritische Temperatur von Lösungen hochmolekularer Stoffe, B. Brönstedt, Trav. Carlsborg Lab. Sörensen Festschr. **22**, 99 (1938); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **46**, 137 (1940); **47**, 155 (1940).

[3]) Die fehlenden 4% von der Gesamtmenge sind Verluste, die beim Umfällen entstanden sind.

Auf Grund der Ergebnisse bei der Fraktionierung kann man annehmen, daß native Evonymus-Guttapercha eine einheitliche Substanz ist, daß also ihre Makromoleküle die gleiche Größe besitzen. Das Molekulargewicht läßt sich allerdings auf Grund der osmotischen Messungen infolge der Empfindlichkeit dieses Stoffes nur mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 7\,\%$ angeben. Aber auch bei niedermolekularen Verbindungen erhält man durch physikalische Bestimmungen nie den genauen Wert für ihr Molekulargewicht, sondern nur die annähernde Größe desselben. Bei diesen Stoffen wird das genaue Molekulargewicht bei Kenntnis der Konstitution aus den Atomgewichten additiv errechnet und kann so mit derselben Genauigkeit angegeben werden, mit der die Atomgewichte bekannt sind. Bei makromolekularen Stoffen ist dagegen diese Möglichkeit nicht vorhanden.

Bei der genauen Kenntnis der Konstitution eines niedermolekularen Stoffes ist man in der Lage, Zusammenhänge zwischen seinem Aufbau und seinen physikalischen Eigenschaften aufzufinden. Dies ist auch das Endziel der Konstitutionsaufklärung makromolekularer Stoffe. So kann man heute schon wichtige physikalische Eigenschaften mit der Größe und Gestalt der Makromoleküle in Zusammenhang bringen. Bei Stoffen mit einfachen, unverzweigten Fadenmolekülen ist zu einer Beurteilung ihrer physikalischen Eigenschaften, z. B. ihrer Festigkeit vor allem die Kenntnis der Länge der Makromoleküle notwendig. Bei Produkten mit verzweigten Makromolekülen, wie sie eventuell die Evonymus-Guttapercha besitzt, muß man zur Beurteilung der physikalischen Eigenschaften neben dem Molekulargewicht auch noch die Art und Zahl der Verzweigungsstellen und die Länge der Seitenketten kennen. Diese Konstitutionsaufklärung ist naturgemäß weit schwieriger als die von niedermolekularen Stoffen, da es ja notwendig ist, die Anordnung von 2000 Isoprenresten in diesem kompliziert gebauten Makromolekül zu bestimmen.

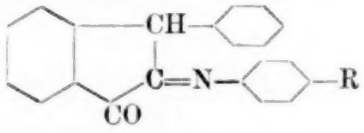
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

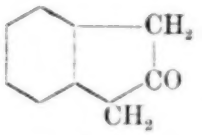
Anile cyclischer Diketone

Von **Paul Pfeiffer** und **Thusnelda Hesse**

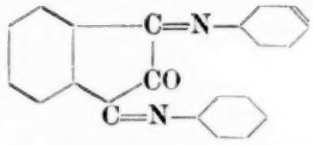
(Eingegangen am 15. März 1941)

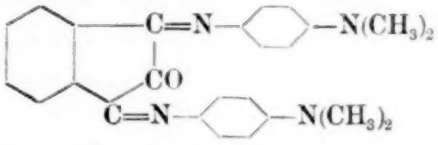
Im Anschluß an die Arbeiten[1]) über die Autoxydation von Anilen des Typus I soll über die Darstellung einiger verwandter Anile berichtet werden.

I 

II 

Das Indanon-(2) von der Formel II, welches in farblosen Nadeln vom Schmp. 60—61° krystallisiert, läßt sich leicht mit Nitrosobenzol kondensieren. Es entstehen hierbei zwei Verbindungen, von denen nur das normale Umsatzprodukt III

III 

IV 

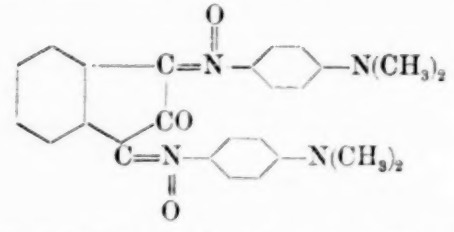
in krystallisierter Form erhalten werden konnte. Es bildet fast undurchsichtige Krystalle mit grünem Oberflächenglanz, die bei 204° schmelzen.

Die Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf Indanon-(2) ist bereits von S. Ruhemann[2]) untersucht worden. Er schreibt der von ihm erhaltenen Verbindung, die er aber nicht analysiert hat, die Konstitutionsformel IV zu, da er bei der Hydrolyse Triketo-hydrinden-hydrat erhielt. Wie aber die Analysen zeigen, enthält die Verbindung, die dunkelviolette Krystalle

[1]) P. Pfeiffer u. H. de Waal, Liebigs Ann. Chem. **320**, 185 (1935); P. Pfeiffer u. E. Milz, J. prakt. Chem. [2] **150**, 133 (1938).

[2]) J. chem. Soc. (London) **99**, 797 (1911).

vom Schmp. 228° (unter Zersetzung) bildet, pro Molekül 2 Atome Sauerstoff mehr als der Ruhemannschen Formel entspricht. Es kommt ihr die Konstitutionsformel V zu, welche die Hydrolyse zum Triketohydrinden-hydrat ja ebenfalls leicht erklärt.

V 

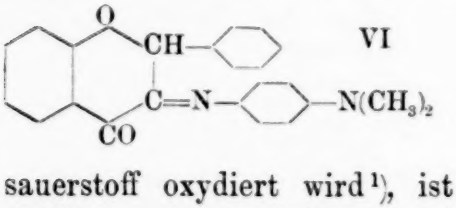
Die Bildung von Iminoxyden bei der Kondensation von Ketonen mit Nitrosokörpern ist in der letzten Zeit mehrfach beobachtet worden.

Mit Anisaldehyd geht das Indanon-(2) ganz normal in den Dianisalkörper vom Schmp. 165° (gelbe Nadeln) über, dessen tiefschwarzes Perchlorat die Zusammensetzung

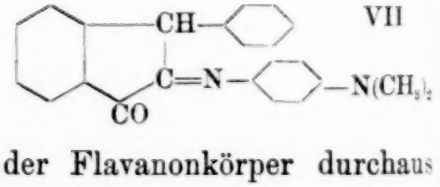
$$C_{25}H_{20}O_3,\ HClO_4$$

besitzt.

Daß auch das Flavanon glatt mit Nitrosodimethylanilin reagiert, war zu erwarten. Das Kondensationsprodukt, das in einer orangeroten Form vom Schmp. 149° und einer dunkelroten Form vom Schmp. 153° auftritt, besitzt die Formel VI. Im Gegensatz zu dem konstitutionell nahverwandten Indanonkörper VII, der in Lösung spielend leicht durch den Luft-



VI



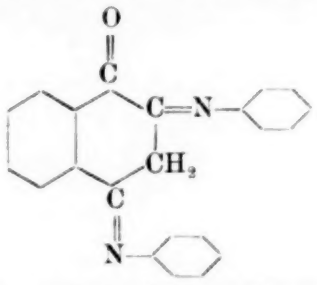
VII

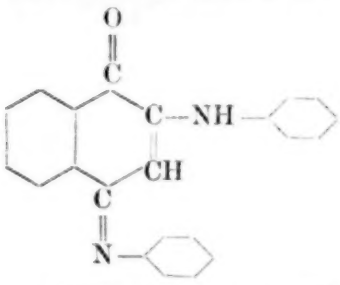
sauerstoff oxydiert wird[1]), ist der Flavanonkörper durchaus stabil gegen den Luftsauerstoff.

Über die Reaktion des α-Tetralons mit Nitrosobenzol hat bereits P. Friedländer[2]) berichtet. Es entsteht der Dianilkörper VIII, der in tautomerer Schreibweise auch als Anilino-naphthochinon-monanil IX formuliert werden kann. Er ist identisch mit der von H. Euler[3]) aus α-Naphthol und

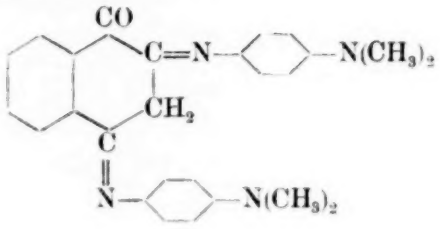
[1]) Vgl. P. Pfeiffer u. H. de Waal, a. a. O.
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 640 (1924).
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1042 (1906).

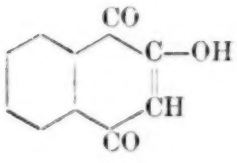
Nitrosobenzol erhaltenen Verbindung. Bei der Hydrolyse des Anilino-anils entsteht nach Euler Anilino-α-naphthochinon.

VIII 

IX 

Als wir p-Nitrosodimethylanilin auf Tetralon zur Einwirkung brachten, erhielten wir das Kondensationsprodukt X (tief dunkelviolette Nadeln vom Schmp. 217°), welches sich durch Kochen mit verd. Schwefelsäure leicht in das Oxynaphthochinon XI (gelbbraune Krystalle vom Schmp. 188–190°) überführen ließ.

X 

XI 

Versuche

a) Kondensationsprodukte des Indanons-(2)

Zur Darstellung des Indanons-(2) wird Inden, in Anlehnung an eine Vorschrift von L. S. Walters[1]) zunächst in sein Bromhydrin übergeführt. Man verfährt zweckmäßig folgendermaßen: Man emulgiert 50 g frisch destilliertes Inden in 1,5 Liter Wasser und läßt langsam unter gutem Umrühren eine Lösung von 68 g (22 ccm) Brom in wäßriger Bromkaliumlösung (103 g KBr in 1,5 Liter Wasser) zufließen. Versuchsdauer etwa 6 Stunden. Die Reaktionsflüssigkeit soll stets fast farblos sein. Dann saugt man den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Benzol um. Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 128—131°. Ausbeute 92% d. Th.

Das Bromhydrin wird nun etwa 2 Stunden lang mit stark 1 Mol alkoholischer Kalilauge gekocht; dann wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand 10—15 Minuten lang mit 20%-iger

[1]) C. 1927, II, 69.

Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und das Indanon mit Wasserdampf übergetrieben. Umkrystallisieren aus Alkohol oder Äther. Farblose Nadeln vom Schmp. 60—61°. Nach einigen Tagen beginnt die Substanz zu verharzen.

Indanon und Nitrosobenzol

Bei der Kondensation von Indanon-(2) mit Nitrosobenzol entstehen 2 Verbindungen, eine rote und eine „grüne", deren Mengenverhältnis von den Reaktionsbedingungen abhängt. Da die rote Verbindung nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, so haben wir uns darauf beschränkt, die „grüne" näher zu untersuchen. Zu ihrer Darstellung löst man 0,5 g Indanon und 0,82 g Nitrosobenzol bei 60° in 20 ccm Alkohol und gibt 3 Tropfen einer Lösung von 0,2 g Natrium in 5 ccm Alkohol hinzu. Die Temperatur steigt dann auf etwa 80°, wobei sich in der Hauptsache die „grüne" Verbindung bildet. Sie wird aus Alkohol umkrystallisiert. Fast undurchsichtige Krystalle mit grünem Oberflächenglanz, die bei 204° schmelzen. Gut löslich mit olivgrüner Farbe in Benzol, schwer löslich mit grüner Farbe in Ligroin. Alkohol löst mit roter, Chloroform mit dunkelroter, Aceton mit dunkel braunroter, Pyridin mit tief weinroter Farbe.

5,175 mg Subst.: 15,380 mg CO_2 und 2,130 mg H_2O. — 3,038 mg Subst.: 0,241 ccm N (22,5°, 758 mm).

$C_{21}H_{14}ON_2$	Ber.	C 81,28	H 4,52	N 9,03
	Gef.	„ 81,04	„ 4,61	„ 9,14

Indanon und Nitrosodimethylanilin

Man gibt zu einer alkoholischen Lösung von 1 g Indanon und 2,5 p-Nitrosodimethylanilin etwa 1 ccm 10%-iger Natronlauge. Es tritt sofort ein Farbenumschlag nach tief Dunkelrot ein. Nach längerem Stehen scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallinisch ab. Aus Benzol umkrystallisiert: Dunkelviolette Krystalle, die bei 228° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Tetralin, löslich in Benzol und Alkohol.

4,528 mg Subst.: 11,670 mg CO_2 und 2,340 mg H_2O. — 3,050 mg Subst.: 0,351 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{25}H_{24}O_3N_2$	Ber.	C 70,09	H 5,61	N 13,09
	Gef.	„ 70,29	„ 5,78	„ 13,23

Indanon und Anisaldehyd

Man gibt zu einer alkoholischen Lösung von 0,5 g Indanon und 1 g Anisaldehyd 3 Tropfen einer Natriumäthylatlösung (hergestellt aus 0,2 g Natrium und 5 ccm Alkohol) und läßt das Gemisch verdunsten. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das nach mehreren Wochen weitgehend krystallinisch erstarrt. Man preßt auf Ton ab, wäscht mit wenig Alkohol und krystallisiert aus Alkohol um. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 165°, die sich leicht in Benzol, Pyridin und Chloroform lösen.

5,267 mg Subst.: 15,695 mg CO_2 und 2,690 mg H_2O.

$C_{25}H_{20}O_3$ Ber. C 81,51 H 5,44 Gef. C 81,26 H 5,72

Der Anisalkörper gibt in Eisessiglösung mit 70%-iger wäßriger Überchlorsäure ein tiefschwarzes Perchlorat, das sehr feuchtigkeitsempfindlich ist und sich an der Luft schnell zersetzt. Wasser spaltet die Verbindung sofort in die Komponenten; die freigewordene Überchlorsäure läßt sich mit n/100-Natronlauge titrieren.

0,0492, 0,0245 mg Subst. verbrauchten 10,1, 4,7 ccm n/100-NaOH.

$C_{25}H_{20}O_3, HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 21,6 Gef. $HClO_4$ 20,4, 20,2

b) Kondensationsprodukt des Flavanons

Man gibt zu einer alkoholischen Lösung von 1 g Flavanon und 0,67 g p-Nitrosodimethylanilin 2 ccm einer 10%-igen Natronlauge. Aus dem braunen Reaktionsgemisch krystallisiert nach einiger Zeit ein orangerotes Produkt aus. Aus einer konz. Ligroinlösung des Rohprodukts erhält man beim schnellen Abkühlen die Verbindung in feinen orangeroten Nadeln vom Schmp. 149,5°. Aus der Lösung dieser Nadeln in Alkohol oder viel Ligroin krystallisieren beim langsamen Abkühlen dunkelrote Krystalle aus, die bei 153° schmelzen. Zur Analyse trocknen i. V. bei 100°.

Orangerote Form.

4,983 mg Subst.: 14,175 mg CO_2 und 2,540 mg H_2O. — 5,242 mg Subst.: 0,354 ccm N (20°, 755,5 mm).

$C_{23}H_{20}O_2N_2$	Ber.	C 77,54	H 5,62	N 7,86
	Gef.	„ 77,58	„ 5,70	„ 7,89

Dunkelrote Form.

5,369 mg Subst.: 15,250 mg CO_2 und 2,770 mg H_2O. — 6,322 mg Subst.: 0,434 ccm N (21,5°, 760 mm).

$C_{28}H_{20}O_2N_2$	Ber.	C 77,54	H 5,62	N 7,86
	Gef.	„ 77,45	„ 5,77	„ 7,96

c) Kondensationsprodukt des α-Tetralons

Man gibt zu der alkoholischen Lösung von 1 g α-Tetralon und 2,05 g p-Nitrosodimethylanilin etwa 1 ccm 10%-ige Natronlauge. Nach einigem Stehen scheiden sich tieffarbige Krystalle ab, die aus Ligroin, dem etwas Benzol zugesetzt ist, umkrystallisiert werden. Tief dunkelviolette Nädelchen, die leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Dioxan, leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer löslich in Alkohol und Ligroin sind. Schmelzpunkt 217°.

4,655 mg Subst.: 13,000 mg CO_2 und 2,680 mg H_2O. — 3,624 mg Subst.: 0,435 ccm N (24°, 759 mm).

$C_{26}H_{26}ON_4$	Ber.	C 76,10	H 6,34	N 13,66
	Gef.	„ 76,37	„ 6,44	„ 13,77

Kocht man die Verbindung mehrere Stunden lang mit verd. Schwefelsäure und läßt erkalten, so scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab, der aus Benzol umkrystallisiert wird. Gelbbraune Krystalle vom Schmp. 188—190°, die stickstofffrei sind. Es liegt das 2-Oxy-α-naphthochinon vor, dessen Schmelzpunkt zu 190° angegeben wird. Entsprechend einer Angabe von Graebe über das Verhalten des 2-Oxy-α-naphthochinons läßt sich unser Spaltprodukt in ein in roten Nadeln krystallisierendes Silbersalz überführen.

4,791 mg Subst.: 12,145 mg CO_2 und 1,570 mg H_2O.

$C_{10}H_6O_3$	Ber.	C 68,97	H 3,45	Gef.	C 69,14 H 3,67

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

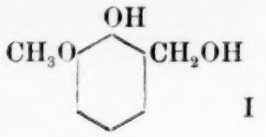
Über die katalytische Reduktion des o-Vanillins und des iso-Vanillins

Von **F. Mauthner**

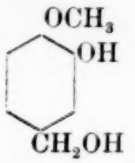
(Eingegangen am 15. März 1941)

Die katalytische Reduktion der aromatischen Aldehyde gelang zuerst unter Druck von Braun[1]) mittels Nickel und von Skita[2]) mittels Palladium als Katalysator. Vavon[3]) konnte die Reduktion bei gewöhnlichem Druck unter Anwendung von größeren Platinmengen bewerkstelligen. Rosenmund[4]) und Mitarbeiter fanden dann, daß man in vielen Fällen die aromatischen Aldehyde bei gewöhnlichem Druck in Eisessiglösung mittels Palladium-Bariumsulfat reduzieren kann, wenn man ganz kleine Mengen von Chinolin dem Reaktionsgemisch hinzufügt. Jedoch fanden sie schon Fälle, wo die Reduktion so nicht durchführbar war. Die Untersuchung der katalytischen Reduktion des o-Vanillins zeigte, daß dies nach diesem Verfahren nicht reduzierbar ist. Ebenso negativ verliefen die Versuche mit der in vielen anderen Fällen[5]) gut bewährten Palladium-Tierkohle. Indessen wurden sehr gute Resultate erzielt mit dem bei früheren Versuchen[6]) bewährtem kolloidalem Palladium nach Paal. o-Vanillin wird in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Palladium nach Paal in den noch unbekannten o-Vanillylalkohol (I) übergeführt:

[1]) Braun, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2172 (1923).
[2]) Skita, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1486, 1627 (1909).
[3]) Vavon, Compt. rend. **154**, 359 (1912).
[4]) Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 160 (1925); **54**, 2038 (1921); C. **1926**, II, 2422.
[5]) Pfau, C. **1939**, II, 75. [6]) J. prakt. Chem. [2] **102**, 36 (1921).



I



II

Ebenso verhielt sich bei der Reduktion das iso-Vanillin; mit keinem der früher erwähnten Mittel konnte es reduziert werden. Sehr glatt ging die Reduktion zum iso-Vanillylalkohol (II) in alkoholischer Lösung mittels kolloidalem Palladium. Beide Alkohole konnten nach der Cannizzaroschen Reaktion nicht gewonnen werden, weil sie durch die Einwirkung der konz. Lauge verharzen.

Experimenteller Teil

o-Vanillylalkohol

5 g o-Vanillin wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, in die Schüttelbirne eingefüllt und die Luft durch Wasserstoff verdrängt. Dann wurden 0,5 g kolloidales Palladium nach Paal in 15 ccm Wasser gelöst, in die Birne eingeführt. Das Reaktionsgefäß wurde 5 Stunden lang geschüttelt, wobei 745 ccm Wasserstoff aufgenommen wurden. In der ersten halben Stunde wird der Wasserstoff rasch aufgenommen, dann verlangsamt sich die Aufnahme. Um Säurewirkung auszuschließen, wurde das Kolloid folgendermaßen ausgefällt. Zur Reaktionsflüssigkeit wurden 50 ccm Wasser hinzugefügt und dann eine Lösung von 25 g Ammonsulfat in 50 ccm Wasser. Der Alkohol wurde größtenteils am Wasserbade abdestilliert, wobei das Kolloid ausflockt und die Lösung noch heiß filtriert wird. Das Filtrat wird 3-mal mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung zur Entfernung von geringen Mengen Aldehyds 2-mal mit 40%-iger Bisulfitlösung durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Bei der fraktionierten Destillation des Rückstandes ging der Alkohol als farbloses Öl unter 12 mm Druck bei 162° über. Im Kolben blieb ein nicht destillierbares Produkt zurück.

4,155 mg Subst.: 9,530 mg CO_2, 2,510 mg H_2O.
$C_8H_{10}O_3$ Ber. C 62,34 H 6,49 Gef. C 62,50 H 6,71

Der o-Vanillylalkohol bildet ein farbloses Öl, welches mit konz. Schwefelsäure die für viele aromatische Alkohole charakteristische blutrote Farbenreaktion zeigt.

Bei der Reduktion von 5 g o-Vanillin in 30 ccm Eisessig mit 2 g Palladium-Bariumsulfat aufgeschlämmt in 15 ccm Eisessig wurden nach Hinzufügung von 1,5 mg Chinolin in 3 Stunden nur 100 ccm Wasserstoff aufgenommen.

5 g o-Vanillin wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 0,5 g sehr aktiver Palladium-Tierkohle 4 Stunden lang geschüttelt, es wurden nur 180 ccm Wasserstoff aufgenommen.

Iso-Vanillylalkohol

Es stand ein technisches iso-Vanillin zur Verfügung, für welches ein vorzügliches Reinigungsverfahren das Umkrystallisieren aus siedendem Ligroin (Kahlbaum) gefunden wurde. Nach 1-maligem Umkrystallisieren zeigte es den scharfen Schmp. 116—117°.

Das noch nicht beschriebene p-Nitrophenylhydrazon wurde wie folgt dargestellt. 0,5 g iso-Vanillin wurden in 20 ccm 50%-iger Essigsäure gelöst, erwärmt und mit einer ebenfalls heißen Lösung von 0,5 g p-Nitrophenylhydrazin in 20 ccm Essigsäure (50%-ig) versetzt. Das Hydrazon fällt gleich aus und wird zur weiteren Reinigung aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Gelbrote Nadeln, die bei 203—204° schmelzen.

7,430 mg Subst.: 1,025 ccm N (19°, 712 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O_4$ Ber. N 14,63 Gef. N 14,76

Ich konnte nicht feststellen, ob das entsprechende Derivat des Vanillins bereits beschrieben ist, deshalb habe ich es auf obige Weise dargestellt; es bildet aus Alkohol umkrystallisiert rotbraune Nadeln, die bei 227—228° schmelzen und hiernach zur Unterscheidung der beiden Aldehyde sehr geeignet sind.

3 g Iso-Vanillin in 50 ccm Alkohol gelöst wurden mit 0,5 g kollodialem Palladium nach Paal in 15 ccm Wasser gelöst versetzt und 5 Stunden lang in der Birne mit Wasserstoff geschüttelt. Es wurden 450 ccm Wasserstoff aufgenommen. Dann wurden 50 ccm Wasser hinzugefügt und eine Lösung von 25 g Ammonsulfat in 50 ccm Wasser. Der Alkohol wurde vom Wasserbade größtenteils abdestilliert und das ausfallende Palladium noch heiß abfiltriert. Die Lösung wurde 3-mal mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung zur Entfernung geringer Aldehydmengen 2-mal mit 40%-iger Bisulfitlösung durchgeschüttelt. Der Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand erstarrte gleich. Es wurde aus heißem Benzol unter Zuhilfenahme von

Tierkohle umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol ist es rein und schmilzt bei 130—131°.

3,740 mg Subst.: 8,583 mg CO_2, 2,259 mg H_2O.

$C_8H_{10}O_3$ Ber. C 62,34 H 6,49 Gef. C 62,13 H 6,71

Das iso-Vanillylalkohol bildet farblose Nadeln, die mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Farbenreaktion zeigen.

Es wurde versucht, beide Alkohole aus den entsprechenden Aldehyden nach der Cannizzaroschen Reaktion mittelst alkoholischer Lauge darzustellen, jedoch ohne Erfolg, denn die Alkohole verharzten bei der Reaktion. Daß die Reaktion indes stattfindet, konnte an der Bildung der Guajocol o-carbonsäure (Schmp. 152°) respektive der iso-Vanillinsäure (Schmp. 250°) festgestellt werden.

Register

für Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 157 und 158

Autorenregister

Bircan, N. s. C. Weygand.
Blaschke, F. s. G. V. Schulz.
Bock, Hans, Josef Simmerl u. Max Josten, Über Nitrierung und Denitrierung von Pektinstoffen **158**, 8.
Böttger, I. s. F. G. Fischer.
Brugger, W. s. L. Ruzicka.
Burmann, R. s. G. Rienäcker.

Datow, Joachim s. Walter Hückel.
Dinglinger, A. s. G. V. Schulz.

Eisenhut, O., Beitrag zur Frage des oxydativen Abbaues von Cellulose **157**, 338.
Erber, W. u. A. Schühly, Löslichkeit von Silberchlorid in Salzsäure (Beitrag zur Kenntnis der Komplexsalze) **158**, 176.

Faber, Kurt s. Georg Wittig.
Feuerstein, K. s. W. Kern.
Fischer, F. G., H. Lehmann-Echternacht u. I. Böttger, Über den Abbau der Thymonucleinsäure durch Pankreasferment **158**, 79.
Fischer, Kl. s. H. Staudinger.
Fischer, Werner, Über die Schmelz- und Siedepunkte der Elemente. Thermische Eigenschaften und Konstitution **158**, 200.

Gabler, R. s. C. Weygand.

Hanus, Franz, Beitrag zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehydharzen **158**, 245. — Die Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd **158**, 254.
Hesse, Thusnelda s. P. Pfeiffer.
Houwink, R., Zusammenhang zwischen viscosimetrisch und osmotisch bestimmten Polymerisationsgraden bei Hochpolymeren **157**, 15.
Hückel, Walter, Konfigurative Beziehungen in der Terpenreihe **157**, 225.
Hückel, Walter u. Joachim Datow, Polymorphie des 1, 3, 5-Tricyclohexylbenzols. Dihydroterphenyl **158**, 295.
Hückel, Walter u. Elmar Wilip, Über die Umsetzung von Aminen mit salpetriger Säure **158**, 21.
Hultzsch, Kurt, Studien auf dem Gebiete der Phenolformaldehydharze. Die Reaktion von Phenolalkoholen mit ungesättigten Substanzen **158**, 275.
Husemann, E., Molekulargewichtsbestimmungen an hydrolytisch abgebauten Glykogenen durch Fällungstitration **158**, 163.

Josten, Max s. Hans Bock.

Kern, W. u. K. Feuerstein, Über die chemische Reaktion, die der Inhibierung der Polymerisation von Styrol durch Chinon zugrunde liegt **158**, 186.

Lang, Shon s. Wilhelm Röhrs.
Lehmann-Echternacht, H. s. F. G. Fischer.
Löhmann, H. J. s. G. V. Schulz.

Mauthner, F., Über die katalytische Reduktion des o-Vanillins und des iso-Vanillins **158**, 321.
Mohr, R. s. H. Staudinger.
Müller, Arno, Über komplexartige organische Uranylverbindungen **157**, 89.

Nuss, O. s. H. Staudinger.

Offermann, W. s. P. Pfeiffer.
Oppermann, Adalberts. Georg Wittig.
Ott, Erwin, Bemerkungen zu der Arbeit von Bruno Schiedt: Umsetzungen von Formamid mit Carbonylverbindungen **158**, 302.

Pfeiffer, Paul u. Thusnelda Hesse, Anile cyclische Diketone **158**, 315.
Pfeiffer, P. u. W. Offermann, Komplexverbindungen der Äthylenkörper mit Platinsalzen **157**, 125.
Pfeiffer, Paul und Sigwart Saure, Theorie der Blutreaktion **157**, 97.
Pflugmacher, Dietrich s. Robert Schwarz.

Rappen, L., Chemische Umsetzungen mit Crotonaldehyd **157**, 177.
Ratzer, Johann s. Ernst Waldschmidt-Leitz.
Rienäcker, G. u. R. Burmann, Die Hydrierungsaktivität von Nickel–Kupfer-Mischkatalysatoren. Katalytische Untersuchungen an Legierungen **158**, 95.
Röhrs, Wilhelm u. Shon Lang, Zur Kondensation von Malonamid mit Formaldehyd **158**, 109.
Roth, W. A., Die Bildungswärmen einiger mineralischer Carbonate **158**, 117.
Ruzicka, L. u. W. Brugger, Veilchenriechstoffe. Über die vermeintliche Ironsynthese von Merling u. Welde **158**, 125.

Saure, Sigwart s. Paul Pfeiffer.
Schiedt, Bruno, Umsetzungen von Formamid mit Carbonylverbindungen **157**, 203.
Schmidt, Fritz s. Ernst Weitz.
Schühly, A. s. W. Erber.
Schulz, G. V. u. F. Blaschke, Eine Gleichung zur Berechnung der Viscositätszahl für sehr kleine Konzentrationen (Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen, IX) **158**, 130.
Schulz, G. V. u. A. Dinglinger, Molekulargewichtsbestimmungen an einer Reihe von Polymethacrylsäuremethylestern nach verschiedenen Methoden (Osmotisch, viscosimetrisch und durch Fällungstitration) **158**, 136.
Schulz, G. V. u. H. J. Löhmann, Über die Kinetik des hydrolytischen Abbaus der Cellulose **157**, 238.
Schwarz, Robert u. Dietrich Pflugmacher, Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr **158**, 2.
Simmerl, Josef s. Hans Bock.
Staudinger, H. u. Kl. Fischer, Über die Bestimmung des Molekulargewichts und den Aufbau von Kautschuk, Guttapercha und Balata **157**, 19. — Über die Konstitution der Butadienpolymerisate. 259. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen **157**, 158. — Über die Konstitution der Evonymus-Guttapercha **158**, 303.
Staudinger, H. u. O. Nuss, Zur Gültigkeit des Viscositätsgesetzes. Untersuchungen an Poly-ω-Oxyundecansäuren **157**, 283.
Staudinger, H. u. R. Mohr, Über den Unterschied zwischen umgefällten und merzerisierten

Cellulosen von den nativen Fasercellulosen. 268. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen **158**, 233.

Staudinger, H. u. F. Zapf, Über makromolekulare Verbindungen. 256. Mitteilung: Über das Glykogenxanthogenat **157**, 1.

Turba, Fritz s. Ernst Waldschmidt-Leitz.

Waldschmidt-Leitz, Ernst, Johann Ratzer u. Fritz Turba, Chromatographische Zerlegung der Abbaustufen von Clupein **158**, 72.

Weber, O. H., Über makromolekulare Verbindungen. 265. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. Zugleich 67. Mitteilung über Cellulose. Eine neue Methode zur Bestimmung von Carboxylgruppen in Cellulose, Cellulosederivaten und anderen Polyosen **158**, 33.

Weitz, Ernst u. Fritz Schmidt, Über den Ammoniumcharakter des Pyrrols und seiner Abkömmlinge **158**, 211.

Weygand, C., R. Gabler u. N. Bircan, Über krystallin-flüssige Substanzen mit neuartigen Flügelgruppen vom Typus $RO(CH_2)_nO$– **158**, 266.

Wilip, Elmar s. Walter Hückel.

Wittig, Georg, Adalbert Oppermann u. Kurt Faber, Behinderte Drehbarkeit bei orthosubstituierten Styrolderivaten **158**, 61.

Wizinger, R., Die chemische und optische Wirkung ionoider Atome **157**, 129.

Zapf, F. s. H. Staudinger.

Sachregister

β-Acetoxy-α-keto-butyraldehyd (L. Rappen) **157**, 191.

Acetyl-glycin-anilid (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 118.

Acetyl-glycyl-glycin-anilid (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 123.

α-Acetylpyrrol + Silberperchlorat (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 231.

Alkoxy-methoxybenzaldehyd (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 270.

Alkoxy-methoxy-nitrobenzole (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 268.

Amine (Über die Umsetzung von ... mit salpetriger Säure) (Walter Hückel und Elmar Wilip) **158**, 21.

9-Amino-1,2-benzofluoren (B. Schiedt) **157**, 212.

9-Amino-2,3-benzofluoren (B. Schiedt) **157**, 213.

9-Amino-fluoren (B. Schiedt) **157**, 212.

Ammoniumsulfid (Einwirkung von ... auf in Aceton gelöstes Nitropektin) (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 15.

Ammoniumsulfid (Einwirkung von ... auf Nitropektin in wäßriger Aufschlämmung) (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 16.

Anthrachinon-dihydroazin (B. Schiedt) **157**, 218.

l-Ascorbinsäure (Uranylsalz der ...) (A. Müller) **157**, 93.

β-Äthoxy-α-keto-butyraldehyd (L. Rappen) **157**, 189.

p-Äthoxy-methoxybenzaldehyd (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 271.

p-Äthoxy-methoxybenzal-p-phenetidin (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 273.

N-Äthyl-carbazol + Chinizarinchinon (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 230.

Balata (Bestimmung der K_m bzw. $K_{äqu}$-Werte von ... und Guttapercha) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 40.

Balata (Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen von .... und Guttapercha) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 42.

Balata (Über den Bau der Makromoleküle des...) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 70.

Balata (Über den makromolekularen Bau von Kautschuk, Guttapercha und ...) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 20.

Baumwollcellulose (O. H. Weber) **158**, 50.

Baumwoll-Hydrocellulose (O. H. Weber) **158**, 50.

Baumwolloxycellulose (O. H. Weber) **158**, 50.

Benzoylaceton (Uranyl-Enolverbindung des ....) (A. Müller) **157**, 94.

2-Benzoyl-3,5-dimethyl-phenol (G. Wittig u. Mitarb.) **158**, 66.

Benzoyl-glycin-anilid (P. Pfeiffer u. S. Saure **157**, 122.

Benzoyl-glycin-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 111.

Benzoyl-glycyl-glycin-anilid (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 124.

Benzoyl-glycyl-glycin-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 111.

Bildungswärme (Die .... einiger mineralischer Carbonate) (W. R. Roth) **158**, 117.

Bis-(1,3-Diphenyl-5-pyrazolonyl)-4,4'-methen (B. Schiedt) **157**, 223.

Bis-(3-methyl-5-pyrazolonyl)-4,4'-methen (B. Schiedt) **157**, 223.

Bis-(N-phenyl-oxindolyl)-methen (B. Schiedt) **157**, 224.

Blutrektion (Theorie der ....) (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 97.

Butadienpolymerisate (Über die Konstitution der . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 158.
Butadienpolymerisate (Viscositätsmessungen an Lösungen von . . . in Toluol bei 20° C) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 167.
Butadienpolymerisationsgrade (Über den Bau der Makromoleküle der . . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 168.
p, p'-n-Butoxy-methoxyazoxybenzol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 272.
p-n-Butoxy-methoxynitrobenzol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 270.
n-Butyl-chlormethyläther (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 270.
3-tert.-Butyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol (K. Hultzsch) **158**, 284.

Carbazol + Chinizarinchinon (1 : 1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 229.
Carbazol + Naphthodichinon (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 228.
Carbonylverbindungen (Umsetzungen von Formamid mit . . . .) (E. Ott) **158**, 302.
Carboxylgruppen (Eine neue Methode zur Bestimmung von . . . in Cellulose, Cellulosederivaten und anderen Polyosen) (O. H. Weber) **158**, 33.
Carvomenthol (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 31.
Cellulose (als Basenaustauscher) (O. H. Weber) **158**, 40.
Cellulose (Beitrag zur Frage des oxydativen Abbaues von . . . .) (O. Eisenhut) **157**, 338.
Cellulose (Über die Kinetik des hydrolytischen Abbaus der . . .) Schulz u. Löhmann) **157**, 238.
Cellulosen (Über den Unterschied zwischen umgefällten und merzerisierten . . . . von den nativen Fasercellulosen) (H. Staudinger u. R. Mohr) **158**, 233.
Cellulosederivate (Eine neue Methode zur Bestimmung von Carboxylgruppen in Cellulose, . . . und anderen Polyosen) (O. H. Weber) **158**, 33.
Chinon (Einwirkung von . . . auf ungesättigte Verbindungen) W. Kern u. K. Feuerstein) **158**, 198.
Chinon (Einwirkung von . . . auf Styrol bei Gegenwart von Trichloressigsäure) (W. Kern u. K. Feuerstein) **158**, 197.
Chinon (Die Umsetzung von . . . mit Styrol) (W. Kern u. K. Feuerstein) **158**, 188.
o-Chlorphenol-aldehyd-carbonsäure (F. Hanus) **158**, 261.
o-Chlorphenol-aldehyd-carbonsäure-semicarbazon (F. Hanus) **158**, 262.
o-Chlorphenol-dialdehyd (F. Hanus) **158**, 260.
o-Chlorphenoldialdehyd-dioxim (F. Hanus) **158**, 261.
o-Chlorphenol-dialdehyd-disemicarbazon (F. Hanus) **158**, 261.
o-Chlorphenol-dialkohol (F. Hanus) **158**, 260.
p-Chlorphenol-dialkohol (F. Hanus) **158**, 253.
o-Chlorphenol-monoaldehyd (F. Hanus) **158**, 263.
o-Chlorphenol-p-monoaldehyd (F. Hanus) **158**, 263.
p-Chlorphenol-o-monoaldehyd (F. Hanus) **158**, 265.
o-Chlorphenol-o-monoaldehyd-oxim (F. Hanus) **158**, 264.
o-Chlorphenol-o-monoaldehyd-semicarbazon (F. Hanus) **158**, 264.
o-Chlorphenol-p-monoalkohol (F. Hanus) **158**, 262.
Citruspektin (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 17.
Clupein (Abbau des . . . durch Pankreasproteinase) (E. Waldschmidt-Leitz und Mitarb.) **158**, 75.
Clupein (Chromatographische Zerlegung der Abbaustufen von . . .) (E. Waldschmidt-Leitz u. Mitarb.) **158**, 72.
Crotonaldehyd (Chemische Umsetzungen mit . . .) (L. Rappen) **157**, 177.
Crotonaldehyddiacetat (L. Rappen) **157**, 195.
α-Cyclo-geraniumsäure (L. Ruzicka u. W. Brügger) **158**, 129.
Cyclohexanol (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 22.

Cyclohexen (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 22.
Cyclohexylamin und salpetrige Säure in wäßrig-alkoholischer Lösung (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 21.
3-Cyclohexyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol (K. Hultzsch) **158**, 294.
o-Cyclohexylphenol-dialdehyd (F. Hanus) **158**, 251.
o-Cyclohexylphenol-dialdehyd-dioxim (F. Hanus) **158**, 251.
o-Cyclohexylphenol-dialkohol (F. Hanus) **158**, 250.
p-Cyclohexylphenol-dialkohol (F. Hanus) **158**, 253.
Cyclohexyläther (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 22.

Di-acenaphteno-pyrazin (B. Schiedt) **157**, 215.
9, 10-Diamino-anthracen (B. Schiedt) **157**, 215.
Di-anthraceno-pyrazin (B. Schiedt) **157**, 218.
Di-(bromacenaphteno)-pyrazin (B. Schiedt) **157**, 216.
Di-chloracetyl-äthylendiamin (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 116.
Di-chloracethyl-o-phenylendiamin (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 117.
Dichlor-dioxy-diphenyl-methan (F. Hanus) **158**, 254.
Dichlor-dioxy-diphenyl-methan-dialkohol (F. Hanus) **158**, 254.
Di-chryseno-pyrazin (B. Schiedt) **157**, 216.
9, 10-Diformylamino-anthracen (B. Schiedt) **157**, 214.
Di-glycyl-äthylendiamin (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 116.
Di-glycyl-äthylendiamin-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 116.
Di-glycyl-o-phenylendiamin (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 117.
Di-glycyl-o-phenylendiamin-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 117.
Dihydroterphenyl (W. Hückel u. J. Datow) **158**, 295.
Diketone (Anile cyclischer . . .) (P. Pfeiffer u. Th. Hesse) **158**, 315.
Dimethylamino-äthanol-ester der 2-Methoxy 4, 6-dimethyl-α,β-diphenyl-zimtsäure (G. Wittig u. Mitarb.) **158**, 67.
2-(4′-Dimethylaminophenyl)-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 221.
3 (oder 2),8-Dimethyl-6-tert.-butylchroman-2(oder 3)-carbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 287.
6,8-Dimethylchroman-2,3-dicarbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 289.
3(oder 2)-8-Dimethyl-6-cyclohexylchroman-2 (oder 3)-carbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 287.
6,8-Dimethyl-2,3-hydrindochroman (K. Hultzsch) **158**, 287.
3,5-Dimethyl-6-methoxybenzylalkohol (K. Hultzsch) **158**, 293.
2,6-Dimethyl-4-oxybenzylalkohol (K. Hultzsch) **158**, 284.
3,5-Dimethyl-4-oxybenzylalkohol (K. Hultzsch) **158**, 284.
3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol (K. Hultzsch) **158**, 284.
6,8-Dimethyl-2-(oder 3)-oxymethylchroman (K. Hultzsch) **158**, 290.
6,8-Dimethyl-2 (oder 3)-phenylbenzopyran-3 (oder 2)-carbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 292.
6,8-Dimethyl-2-phenylchroman (K. Hultzsch) **158**, 287.
2,5-Dimethylpyrrol + Chloranil (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 225.
2,5-Dimethylpyrrol + 2,6-Dichlor-p-benzochinon (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 225.
2,5-Dimethylpyrrol + 2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 (3:2?) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 226.
2,4-Dimethylpyrrol + 2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 226.
α,β-Dioxybutyraldehyd-diacetat (L. Rappen) **157**, 198.
Dioxy-diphenyl-methan-dialkohol (F. Hanus) **158**, 255.
1,4[1]-Dioxy-methyl-2-chlor-benzol (F. Hanus) **158**, 262.
Di-phenanthreno-pyrazin (B. Schiedt) **157**, 216.
3,4-Diphenyl-5,7-dimethyl-cumarin (G. Wittig u. Mitarb.) **158**, 67.
Di-1-(phenyl-3-methyl-5-pyrazolonyl)-methan (B. Schiedt) **157**, 222.
Di-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolonyl)-4,4′-methen (B. Schiedt) **157**, 222.

Di-„pyrazolon“ 4,4′-methen (Reduktion des ....) (B. Schiedt) **157**, 223.

Evonymus-Guttapercha (Über die Konstitution der ...) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **158**, 303.

Fällungstitration (Molekulargewichtsbestimmungen an hydrolytisch abgebauten Glykogenen durch ...) (E. Husemann) **158**, 163.
Fasercellulosen (Über den Unterschied zwischen umgefällten und merzerisierten Cellulosen von den nativen ...) (H. Staudinger u. R. Mohr) **158**, 233.
Flachspektine (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 11.
Formamid (Umsetzungen von ... mit Carbonylverbindungen) (B. Schiedt) **157**, 203.
Formamid (Umsetzungen von ... mit Carbonylverbindungen) (E. Ott) **158**, 302.
Formyl-acetyl-diamino-anthracen (B. Schiedt) **157**, 215.
9-Formylamino-1,2-benzofluoren (B. Schiedt) **157**, 212.
9-Formylamino-2,3-benzofluoren (B. Schiedt) **157**, 213.
9-Formylamino-fluoren (B. Schiedt) **157**, 211.
2-Furyl-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 220.

Gefrierpunktserniedrigung (Zunahme der ... durch die Einwirkung der Polynucleotidase) (F. G. Fischer u. Mitarb.) **158**, 88.
Glycin-anilid-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 112.
Glycin-m-chloranilid-nickel (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 120.
Glycin-p-chloranilid-nickel (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 120.
Glycin-p-anisidid-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 115.
Glycin-p-anisidid-nickel (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 121.
Glycin-m-chloranilid-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 113.
Glycin-p-chloranilid-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 114.
Glycin-α-naphthylamid (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 122.
Glycin-p-nitranilid (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 121.
Glycin-p-toluidid-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 113.
Glycyl-glycin-amid (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 122.
Glycyl-glycin-anilid (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 123.
Glycyl-glycin-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 110.
Glykogenxanthogenat (H. Staudinger u. F. Zapf) **157**, 1.
Glykogenxanthogenate (Spaltung der ... zu Glykogen (H. Staudinger u. F. Zapf) **157**, 5.
Glykogenxanthogenate (Viscositätsmessungen von ... in Lösungen mit wechselndem Elektrolytgehalt) (H. Staudinger u. F. Zapf) **157**, 8.
Glykogenxanthogenat (Viscositätsmessungen des ... in verschieden konzentrierten Lösungen) (H. Staudinger u. F. Zapf) **157**, 7.
Glyoxylsäure (aus Essigsäureanhydrid) (L. Rappen) **157**, 196.
Guajacol-dialkohol (F. Hanus) **158**, 251.
Guttapercha (Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von Balata und ...) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 40.
Guttapercha (Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen von Balata und ...) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 42.
Guttapercha (Über den Bau der Makromoleküle des ...) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 70.
Guttapercha (Über den makromolekularen Bau von Kautschuk ... und Balata) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 20.

Hexachloräthan (R. Schwarz u. D. Pflugmacher) **158**, 4.
Hydrierungsaktivität von Nickel-Kupfer-Mischkatalysatoren (G. Rienäcker u. R. Burmann) **158**, 95.
Hydrochinonmonomethyläther-dialkohol (F. Hanus) **158**, 253.

Indanthren (B. Schiedt) **157**, 218.
Indanthren-chinolin (B. Schiedt) **157**, 218.
Indol + Chinizarinchinon (2 : 1) (E. Weitz u F. Schmidt) **158**, 227.
Indol + Naphthodichinon (1 : 1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 227.
Ironsynthese (Über die vermeintliche ... von Merling u. Welde) (L. Ruzicka u. W. Brugger) **158**, 125.

$K_{äqu}$-Werte (Berechnung von ... auf Grund von früheren Messungen) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 35.
Kautschuk (Ältere Molekulargewichtsbestimmungen von . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 26.
Kautschuk (Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 48.
Kautschuk (Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von mastifizierten, oxydierten und cyclisierten . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 55.
Kautschuk (Osmotische Messungen an mastizierten, oxydierten und cyclisierten . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 57.
Kautschuk (Über den Bau der Makromoleküle des . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 70.
Kautschuk (Über die Verzweigungen in den Makromolekülen des . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 86.
Kautschuk (Über den Bau der Makromoleküle des . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 168.
Kautschuk (Über den makromolekularen Bau von . . . Guttapercha und Balata) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 20.
Kautschuk-Kohlenwasserstoffe (Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 53.
Kautschuk-Kohlenwasserstoffe (Osmotische Messungen an . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 50.
Kinetik (Über die . . . des hydrolytischen Abbaues der Cellulose) (G. V. Schulz u. H. J. Löhmann) **157**, 238.
K_m-Werte (Berechnung von . . . auf Grund von früheren Messungen) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 35.
Kohlenwasserstoffe (Bestimmung der $K_{äqu}$-Konstanten von niedermolekularen . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 32.
Kohlenwasserstoffsynthesen (Pyrogene . . . im Abschreckrohr) (R. Schwarz u. D. Pflugmacher) **158**, 2.
Komplexverbindungen der Äthylenkörper mit Platinsalzen (P. Pfeiffer u. W Offermann) **157**, 125.
Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd (F. Hanus) **158**, 254.
Kondensationsprodukt des Flavanons (P. Pfeiffer u. T. Hesse) **158**, 318.
Kondensationsprodukte des Indanons-(2) (P. Pfeiffer u. T. Hesse) **158**, 317.
Kondensation von Malonamid mit Formaldehyd (W. Röhrs u. S. Lang) **158**, 109.
Kondensationsprodukt des α-Tetralons (P. Pfeiffer u. T. Hesse) **158**, 320.
o-Kresol-dialkohol (F. Hanus) **158**, 252.
p-Kresoldialkohol (F. Hanus) **158**, 252.
p-Kresoldialkohol (K. Hultzsch) **158**, 284.
p-Kresoldialkohol-benzyläther (K. Hultzsch) **158**, 293.
p-Kresolmonoalkohol (K. Hultzsch) **158**, 284.
Krystallin-flüssige Substanzen mit neuartigen Flügelgruppen vom Typus $RO(CH_2)_nO$— (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 266.
Kunstharz aus Malonamid und Formaldehyd (W. Röhrs u. S. Lang) **158**, 113.
Kupfer-acetyl-glycin-anilid-kalium (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 118.

Kupfer-acetylglycin-anilid-natrium (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 119.

Leitfähigkeit (Zunahme der . . . bei der Polynucleotidaseeinwirkung) (F. G. Fischer u. Mitarb.) **158**, 87.

Makromolekulare Verbindungen... (H. Staudinger u. F. Zapf) **157**, 1.

Malonamid (W. Röhrs u. S. Lang **158**, 112.

p-Menthanol-1 (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 29.

Menthen (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 30.

1-Menthylamin und salpetrige Säure in wäßrig-alkoholischer Lösung (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 26.

1-Menthylaminhydrochlorid (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 27.

Menthyläthyläther (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 26.

4,4'-Methenyl-1,1'-phenyl-5,5'-pyrazolon-3,3'-dicarbonsäure (B. Schiedt) **157**, 224.

Methode (eine neue) zur Bestimmung von Carboxylgruppen in Cellulose, Cellulosederivaten und anderen Polyosen (O.H.Weber) **158**, 33.

p,p'-Methoxy-äthoxy-azobenzol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 273.

p-Methoxy-äthoxybenzal-p-aminozimtsäure-äthylester (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 274.

p-Methoxy-äthoxybenzaldehyd (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 272.

Methoxy-äthoxynitrobenzol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 271.

p-Methoxy-äthoxybenzal-p-phenetidin (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 274.

2-Methoxy-4,6-dimethyl-α,β-diphenylzimtsäure (G. Wittig u. Mitarb.) **158**, 67.

β-Methoxy-α-keto-butyraldehyd (L. Rappen) **157**, 185.

p-Methoxy-methoxyanilin (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 271.

p,p'-Methoxy-methoxyazoxybenzol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 272.

p-Methoxy-methoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-p-azoanisol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 274.

p-Methoxy-methoxybenzal-p-aminozimtsäure-äthylester (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 274.

p-Methoxy-methoxybenzaldehyd (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 270.

p-Methoxy-methoxybenzal-p-methoxy-methoxyanilin (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 273.

p-Methoxy-methoxybenzal-p-phenetidin (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 273.

p-Methoxy-methoxynitrobenzol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 269.

2-(3'-Methoxy-4'-oxy)-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 220.

2-o('-Methoxyphenyl)-phenanthreno-oxazol (B. Schiedt) **175**, 221.

8-Methyl-6-tert.-butyl-chroman-2,3-dicarbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 288.

N-Methyl-carbazol + Chinizarinchinon (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 229.

N-Methyl-carbazol + Naphthodichinon (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 229.

6-Methylchroman-2,3-dicarbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 288.

4-Methyl-2,6-di(oxymethyl)-phenol (K. Hultzsch) **158**, 284.

2-Methyl-5-isopropyl-4-oxybenzylalkohol (K. Hultzsch) **158**, 284.

3-Methyl-6-oxybenzylalkohol (K. Hultzsch) **158**, 284.

Methylenblau (Die colorimetrische Bestimmung von ...) (O. H. Weber) **158**, 48.

Methylen-dimalonsäure-tetramid (W. Röhrs u. S. Lang) **158**, 111.

2-(3',4'-Methylendioxyphenyl)-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 220.

Molekulargewichtsbestimmungen an hydrolytisch abgebauten Glykogenen durch Fällungstitration (E. Husemann) **158**, 163.

Molekulargewichtsbestimmungen an einer Reihe von Polymethacrylsäuremethylestern nach verschiedenen Methoden (Osmotisch, viscosimetrisch und durch Fällungstitration) (G. V. Schulz u. A. Dinglinger) **158**, 136.

Monoformyl-9,10-diaminoanthracen (B. Schiedt) **157**, 214.

1-Neocarvomethylamin (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 28.
d-Neomenthyläthyläther (W. Hükkel u. E. Wilip) **158**, 27.
Nickel-Kupfer-Mischkatalysatoren (Die Hydrierungsaktivität von ...) (G. Rienäcker u. R. Burmann) **158**, 95.
Nitrierung von mit Säure abgebauten Cellulosen (H. Staudinger u. R. Mohr) **158**, 238.
Nitrierung von merzerisierten polymerhomologen Cellulosen (H. Staudinger u. R. Mohr) **158**, 239.
Nitrierung von nativen Cellulosen (H. Staudinger u. R. Mohr) **158**, 235.
Nitrierung von umgefällten Cellulosen (H. Staudinger u. R. Mohr) **158**, 233.
Nitrierungsdauer (Einfluß der ...) (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 9.
Nitrierungstemperatur (Der Einfluß der ...) (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 9.
Nitropektin (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 8.
Nitropektin (Denitrierung von ...) (H. Bock u. Mitarb.) **157**, 14.
Nitropektin (Einwirkung von Ammoniumsulfid auf in Aceton gelöstes ...) (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 15.
Nitropektin (Einwirkung von Ammoniumsulfid auf ... in wäßriger Aufschlämmung) (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 16.
Nitropektin (Löslichkeit von ... in Salpetersäure) (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 11.
2-(m-Nitrophenyl)-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 219.
2-(p-Nitrophenyl)-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 219.
2-(p'-Nitrophenyl)-phenanthrenoxazol (B. Schiedt) **157**, 221.
Nucleophosphatase (Einwirkung der ... nach Klein auf Thymonucleinsäure und auf vorgespaltene Nucleinsäure (F. G. Fischer u. Mitarb.) **158**, 86.

Obstpektine (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 11.
Oligo-nucleotide (Bestimmung des Molekulargewichts der ... durch Dialyse) (F. G. Fischer u. Mitarb.) **158**, 90.
Oligo-nucleotide (Eigenschaften der ...) (F. G. Fischer u. Mitarb.) **158**, 89.
2 Oxybenzylalkohol (K. Hultzsch) **158**, 284.
p-Oxy-m-chlor-benzoesäure (F. Hanus) **158**, 265.
1-Oxy-4^1, 6^1-dioxo-4,6-dimethyl-2-chlorbenzol (F. Hanus) **158**, 260.
1-Oxy-4^1, 6^1-dioxy-4,6-dimethyl-2-cyclohexyl-benzol (F. Hanus) **158**, 251.
1-Oxy-4^1-oxo-4-methyl-2-chlor-benzol (F. Hanus) **158**, 263.
1-Oxy-6^1-oxo-6-methyl-2-chlor-benzol (F. Hanus) **158**, 263.
β-Oxy-α-keto-butyraldehyd, polymerer (L. Rappen) **157**, 194.
β-Oxy-α-keto-butyraldehyd-isopropyläther (L. Rappen) **157**, 191.
2-(3'-Oxy-4'-methoxy-phenyl)-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 220.
2-(o'-Oxyphenyl)-phenanthrenoxazol (B. Schiedt) **157**, 221.
Palmityloxyundecansäure (H. Staudinger u. O. Nuss) **157**, 297.
Pankreasferment (Über den Abbau der Thymonucleinsäure durch ...) (F. G. Fischer u. Mitarb.) **158**, 79.
Pankreasproteinase (Abbau des Clupeins durch ...) (E. Waldschmidt-Leitz u. Mitarb.) **158**, 75.
Pappelholzcellulose (O. H. Weber) **158**, 51.
Paramethylenmalonsäureester (W. Röhrs u. S. Lang) **158**, 109.
Pektin (Nitrierung von ... mit Salpetersäure von verschiedenem spez. Gewicht) (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 10.
Pektinnitrat (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 8.
Pektinsaft (Direkte Nitrierung von ...) (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 11.
Pektinstoffe (Über Nitrierung und Denitrierung von ...) (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 8.
Pentan-1, 1. 3, 3, 5, 5-hexacarbonsäure-hexaäthylester (W. Röhrs u. S. Lang) **158**, 110.

Phenanthrazin (B. Schiedt) **157**, 216.
Phenolformaldehydharze (Studien auf dem Gebiete der . . .) (K. Hultzsch) **158**, 275.
Phenol-Formaldehydharze (Beitrag zur Kenntnis des Härtungsprozesses von . . .) (F. Hanus) **158**, 245.
N-Phenylcarbazol + Schwefeldioxyd (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 232.
2-Phenylchroman (K. Hultzsch) **158**, 286.
2-Phenyl-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 219.
1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon + Formamid (B. Schiedt) **157**, 221.
Polygalakturonsäure (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 8.
Polymerisationsgrade (Zusammenhang zwischen viscosimetrisch und osmotisch bestimmten Polymerisationsgraden bei Hochpolymeren) (R. Houwink) **157**, 15.
Polyoxydecansäure (Viscositätsuntersuchungen an . . . (H. Staudinger u. O. Nuss) **157**, 288.
Poly-ω-oxyundecansäure (Zur Gültigkeit des Viscositätsgesetzes. Untersuchungen an . . .) (H. Staudinger u. O. Nuss) **157**, 283.
Polynucleotidase-einwirkung (Bestimmung der bei der . . freiwerdenden sauren Gruppen) (F. G. Fischer u. Mitarb.) **158**, 93.
Poly-(oxyphenyl-methylen)-verbindungen (K. Hultzsch) **158**, 275.
Polyprane (Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte der . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 68.
Polyprane (Die Gestalt der Makromoleküle von . . . in Lösung) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 75.
Polyprane (Osmotische Messungen an . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 66.
Polyprane (Polymerhomologe Reihen von . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 83.
Polyprane (Vergleich der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte der . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 70.
Polyprene (Vergleich der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte der . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 70.
Polyprene (Die Gestalt der Makromoleküle von . . . in Lösung) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 75.
Propan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäuretetraäthylester (W. Röhrs u. S. Lang) **158**, 109.
p-n-Propoxylbenzal-1-aminonaphthalin-4-p-azoanisol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 274.
Pyrrol (Über den Ammoniumcharakter des . . . und seiner Abkömmlinge) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 211.

Ramiecellulose (O. H. Weber) **158**, 51.
Reaktion von Phenolalkoholen mit ungesättigten Substanzen (K. Hultzsch) **158**, 275.
Rübenpektine (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 11.

Saligenin (K. Hultzsch) **158**, 284.
Salpetrige Säure (Cyclohexylamin und . . . in wäßrig-alkoholischer Lösung) (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 21.
Salpetrige Säure (l-Menthylamin und . . . in wäßrig-alkoholischer Lösung) (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 26.
Salzsäurefällbarkeit (Verschwinden der . . . durch Einwirkung der Polynucleotidase) (F. G. Fischer u. Mitarb.) **158**, 88.
Schmelz- und Siedepunkte der Elemente (W. Fischer) **158**, 200.
Silberchlorid (Löslichkeit von . . . in Salzsäure) (W. Erber u. A. Schühly) **158**, 176.
Sphärokolloide (K_m-Konstanten für . . .) (H. Staudinger u. F. Zapf) **157**, 10.
Styrolderivate (Behinderte Drehbarkeit bei orthosubstituierten . . .) (G. Wittig u. Mitarb.) **158**, 61.
Styrol (Die Umsetzung von Chinon mit . . .) (W. Kern u. K. Feuerstein) **158**, 188.

Styrol (Einwirkung von Chinon auf . . . bei Gegenwart von Trichloressigsäure) (W. Kern u. K. Feuerstein) **158**, 197.
Styrol (Einwirkung verschiedener Chinone bzw. Phenole auf . . .) (W. Kern u. K. Feuerstein) **158**, 199.
Styrol, Über die chemische Reaktion, die der Inhibierung der Polymerisation durch Chinon zugrunde liegt (W. Kern u. K. Feuerstein) **158**, 186.

Terpenreihe (Konfigurative Beziehungen in der . . .) (W. Hückel) **157**, 225.
Tetracetyl-diamino-anthracen (B. Schiedt) **157**, 214.
Tetrachloräthylen (R. Schwarz u. D. Pflugmacher) **158**, 5.
2,3,4,5-Tetramethylpyrrol (Verhalten des . . .) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 226.
Thymo-nucleinsäure (Über den Abbau der . . . durch Pankreasferment) (F. G. Fischer u. Mitarbeiter) **158**, 79.
trans-Carvomenthylamin (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 28.
Trichloräthan (R. Schwarz u. D. Pflugmacher) **158**, 5.
Trichloressigsäure (Einwirkung von Chinon auf Styrol bei Gegenwart von . . .) (W. Kern u. K. Feuerstein) **158**, 197.
1,3,5-Tricyclohexylbenzol (Polymorphie des . . .) (W. Hückel u. J. Datow) **158**, 295.
3 (oder 2),6,8-Trimethyl-benzopyran-2-(oder 3)-carbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 291.
1,2,5-Trimethylpyrrol + Chloranil (1 : 1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 224.
1,2,5-Trimethylpyrrol + 2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 (1 : 1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 225.
1,2,5-Trimethylpyrrol + 2,5-Dibrom-p-benzochinon (2 : 3?) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 225.
1,2,5-Trimethylpyrrol + 2,6-Dichlor-p-benzochinon (1 : 1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 224.
1,2,5-Trimethylpyrrol + Schwefeldioxyd (1 : 1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 232.
1,4¹,6¹-Trioxy-4,6-dimethyl-2-chlorbenzol (F. Hanus) **158**, 260.
1,4¹,6¹-Trioxy-4,6-dimethyl-2-cyclohexylbenzol (F. Hanus) **158**, 250.
Trockenpektin (Nitrierung von . . .) (H. Bock u. Mitarb.) **158**, 9.

Uranyl (Acetondicarbonsaures . . .) (A. Müller) **157**, 92.
Uranylverbindungen (Über komplexartige organische . . .) (A. Müller) **157**, 89.

o-(iso-)**V**anillin (Über die katalytische Reduktion des . . .) (F. Mauthner) **158**, 321.
Veilchenriechstoffe (L. Ruzicka u. W. Brugger) **158**, 125.
Viscosität (Abnahme der . . . bei der Polynucleotidase-einwirkung) (F. G. Fischer u. Mitarb.) **158**, 87.
Viscosität (Spezifische . . . der Lösungen von sphäromakromolekularen und linearmakromolekularen Verbindungen) (H. Staudinger u. F. Zapf) **157**, 1.
Viscositätsgesetz (Zur Gültigkeit des . . . Untersuchungen an Poly-ω-oxyundecansäuren) (H. Staudinger u. O. Nuss) **157**, 283.
Viscositätsgesetz (Die Extrapolation des . . .) (H. Staudinger u. Kl. Fischer) **157**, 73.
Viscositätsuntersuchungen an Polyoxydecansäuren (H. Staudinger u. O. Nuss) **157**, 288.
Viscositätszahl (Gleichung zur Berechnung der . . . für sehr kleine Konzentrationen (G. V. Schulz u. F. Blaschke) **158**, 130.

Zeisel (Mikroapparatur nach . . .) (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 26.
Zerewitinoff (Wasserstoffbestimmung nach . . .) (W. Hückel u. E. Wilip) **158**, 25.

Formelregister

C_4-Gruppe

$C_4H_9O_2N_3$ Glycyl-glycin-amid (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 122.

C_5-Gruppe

$C_5H_{11}OCl$ n-Butyl-chlormethyläther (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 270.

C_6-Gruppe

$C_6H_7O_5NAgCl$ α-Acetylpyrrol + Silberperchlorat (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 230.

C_7-Gruppe

$C_7H_5O_2Cl$ o-Chlorphenol-o-monoaldehyd (F. Hanus) **158**, 264.
$C_7H_7O_2Cl$ o-Chlorphenol-p-monoalkohol (F. Hanus) **158**, 263.
$C_7H_{12}O_4N_4$ Methylendimalonsäure-tetramid (W. Röhrs u. S. Lang) **158**, 113.

— 7 IV —

$C_7H_6O_3NCl$ o-Chlorphenol-o-monoaldehyd-oxim (F. Hanus) **158**, 264.
$C_7H_{11}N.SO_2$ 1,2,5-Trimethylpyrrol + Schwefeldioxyd (1:1) (E. Weitz u. E. Schmidt) **158**, 232.

C_8-Gruppe

$C_8H_{10}O_3$ o-(iso-)Vanillylalkohol (F. Mauthner) **158**, 322.

— 8 III —

$C_8H_5O_3Cl$ o-Chlorphenol-dialdehyd (F. Hanus) **158**, 260.
$C_8H_5O_4Cl$ o-Chlorphenol-aldehyd-carbonsäure (F. Hanus) **158**, 262.
$C_8H_9O_3Cl$ o-Chlorphenol-dialkohol (F. Hanus) **158**, 260.
$C_8H_9O_3N_3$ Glycin-p-nitranilid (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 121.
$C_8H_9O_4N$ p-Methoxy-methoxynitrobenzol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 269.
$C_8H_{10}O_2N$ p-Methoxy-methoxyanilin (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 271.

— 8 IV —

$C_8H_7O_3N_2Cl$ o-Chlorphenol-dialdehyd-dioxim (F. Hanus) **158**, 261.
$C_8H_8N_2O_2Cl$ o-Chlorphenol-o-monoaldehyd-semicarbazon (F. Hanus) **158**, 264.
o-Chlorphenol-p-monoaldehyd (F. Hanus) **158**, 263.
$C_8H_{14}O_6N_4Cu$ Glycyl-glycin-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Sauer) **157**, 110.

C_9-Gruppe

$C_9H_{10}O_3$ p-Methoxy-methoxybenzaldehyd (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 270.
$C_9H_{12}O_4$ Guajacol-dialkohol (F. Hanus) **158**, 252.

— 9 III —

$C_9H_{10}O_2N_4$ Bis-(3-methyl-5-pyrazolonyl)-4,4′-methen (B. Schiedt) **157**, 223.

$C_9H_{11}O_4N$ Methoxy-äthoxynitrobenzol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 271.

— 9 IV —

$C_9H_8O_4N_3Cl$ o-Chlorphenol-aldehyd-carbonsäure-semicarbazon (F. Hanus) **158**, 262.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_{12}O_3$ p-Methoxy-äthoxybenzaldehyd (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 272.
p-Äthoxy-methoxybenzaldehyd (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 271.

— 10 III —

$C_{10}H_{18}O_2N_3$ Glycyl-glycin-anilid (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 123.

— 10 IV —

$C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2$ Di-chloracethyl-o-phenylendiamin (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 117.

$C_{10}H_{11}O_3N_6Cl$ o-Chlorphenol-dialdehyd-disemicarbazon (F. Hanus) **158**, 261.

$C_{10}H_{12}O_2N_4Cu$ Di-glycyl-o-phenylendiamin-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 118.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_{13}O_4N_2$ Benzoyl-glycyl-glycin-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 111.

$C_{11}H_{15}O_4N$ p-n-Butoxy-methoxynitrobenzol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 270.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_{12}O_5$ 6-Methylchroman-2,3-dicarbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 288.

$C_{12}H_{16}O_2$ 6,8-Dimethyl-2-(oder 3)-oxymethylchroman (K. Hultzsch) **158**, 290.

$C_{12}H_{18}O_2$ 3-tert.-Butyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol (K. Hultzsch) **158**, 285.

— 12 III —

$C_{12}H_{12}ON_2$ Glycin-α-naphthylamid (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 122.

— 12 IV —

$C_{12}H_9O_2NCl_4$ ($C_6H_9N.C_6O_2Cl_4$) 2,5-Dimethylpyrrol + Chloranil (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 225.

$C_{12}H_{11}O_2NCl_2$ ($C_6H_9N.C_6H_2O_2Cl_2$) 2,5-Dimethylpyrrol + 2,6-Dichlor-p-benzochinon (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 225.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_{14}O_3$ Trimethylbenzopyrancarbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 292.

$C_{13}H_{14}O_5$ 6,8-Dimethylchroman-2,3-dicarbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 290.

— 13 IV —

$C_{13}H_{11}O_7NCl_4$ ($C_7H_{11}N.C_6O_7Cl_4$) 1,2,5-Trimethylpyrrol + Chloranil (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 224.

$C_{13}H_{13}O_2NCl_2$ ($C_7H_{11}N \cdot C_6H_2O_2Cl_2$) 1,2,5-Trimethylpyrrol + 2,6-Dichlor-p-benzochinon (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 225.

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_{12}N_2$ 9,10-Diamino-anthracen (B. Schiedt) **157**, 215.
$C_{14}H_{16}O_3$ o-Cyclohexylphenol-dialdehyd (F. Hanus) **158**, 251.
$C_{14}H_{20}O_2$ 3-Cyclohexyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol (K. Hultzsch) **158**, 285.
$C_{14}H_{20}O_3$ o-Cyclohexylphenol-dialkohol (F. Hanus) **158**, 250.

— 14 III —

$C_{14}H_{11}NO$ 9-Formylamino-fluoren (B. Schiedt) **157**, 211.
$C_{14}H_{18}O_3N_2$ o-Cyclohexylphenol-dialdehyd-dioxim (F. Hanus) **158**, 251.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}H_{14}O$ 2-Phenylchroman (K. Hultzsch) **158**, 287.
$C_{15}H_{14}O_2$ 2-Benzoyl-3,5-dimethyl-phenol (G. Wittig u. Mitarb.) **158**, 66.
$C_{15}H_{18}O_3$ 3 (oder 2), 6,8-Trimethyl-benzopyran-2 (oder 3)-carbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 292.

— 15 III —

$C_{15}H_{12}ON_2$ Monoformyl-9,10-diaminoanthracen (B. Schiedt) **157**, 214.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{20}O_5$ 8-Methyl-6-tert.-butyl-chroman-2,3-dicarbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 288.
$C_{16}H_{22}O_3$ 3 (oder 2)-8-Dimethyl-6-tert.-butyl-chroman-2 (oder 3)-carbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 287.

— 16 III —

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ 9,10-Diformylamino-anthracen (B. Schiedt) **157**, 214.
$C_{16}H_{18}O_5N_2$ p,p'-Methoxy-methoxyazoxybenzol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 272.

— 16 IV —

$C_{16}H_{13}O_2NCl_2$ ($C_6H_9N \cdot C_{10}H_4O_2Cl_2$) 2,4-Dimethylpyrrol + 2,3-Dichlor-naphthochinon-1,4 (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 227.

$C_{16}H_{18}O_2N_4Cu$ Glycin-anilid-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 113.

— 16 V —

$C_{16}H_{16}O_2N_4Cl_2Cu$ Glycin-m-chloranilid-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 114.
Glycin-p-chloranilid-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 115.

$C_{16}H_{16}O_2N_4Cl_2Ni$ Glycin-m-chloranilid-nickel (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 120.
Glycin-p-chloranilid-nickel (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 120.

C_{17}-Gruppe

$C_{17}H_{13}N$ 9-Amino-1,2-benzofluoren (B. Schiedt) **157**, 212.
$C_{17}H_{13}N$ 9-Amino-2,3-benzofluoren (B. Schiedt) **157**, 213.

— 17 III —

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ Formyl-acetyl-diamino-anthracen (B. Schiedt) **157**, 215.

$C_{17}H_{17}O_3N_3$ Benzoyl-glycyl-glycin-anilid (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 124.

$C_{17}H_{19}O_2N$ p-Methoxy-methoxybenzal-p-phenetidin (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 273.

$C_{17}H_{19}O_4N$ p-Methoxy-methoxybenzal-p-methoxy-methoxy-anilin (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 273.

— 17 IV —

$C_{17}H_{15}O_2NCl_2$ ($C_7H_{11}N.C_{10}H_4O_2Cl_2$) 1,2,5-Trimethylpyrrol + 2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 225.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{16}O_3$ 6,8-Dimethyl-2 (oder 3)-phenyl-benzopyran-3 (oder 2)-carbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 292.

$C_{18}H_{24}O_3$ 3 (oder 2),8-Dimethyl-6-cyclohexyl-chroman-2 (oder 3)-carbonsäure (K. Hultzsch) **158**, 288.

— 18 III —

$C_{18}H_{13}NO$ 9-Formylamino-1,2-benzofluoren (B. Schiedt) **157**, 212.
9-Formylamino-2,3-benzofluoren (B. Schiedt) **157**, 213.

$C_{18}H_{21}O_3N$ p-Methoxy-äthoxybenzal-p-phenetidin (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 274.
p-Äthoxy-methoxybenzal-p-phenetidin (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 273.

$C_{18}H_{22}O_4N_2$ p,p'-Methoxy-äthoxy-azobenzol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 273.

— 18 IV —

$C_{18}H_{13}N.SO_2$ N-Phenylcarbazol + Schwefeldioxyd (1:1) (E. Weitz u. F. Schmidt) **158**, 232.

$C_{18}H_{16}O_6N_2Cu$ Benzoyl-glycin-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 111.

$C_{18}H_{22}O_2N_4Cu$ Glycin-p-toluidid-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 113.

$C_{18}H_{22}O_4N_4Cu$ Glycin-p-anisidid-kupfer (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 115.

$C_{18}H_{22}O_4N_4Ni$ Glycin-p-anisidid-nickel (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 121.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{21}O_4N$ p-Methoxy-methoxybenzal-p-aminozimtsäure-äthylester (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 274.

— 20 V —

$C_{20}H_{19}O_4N_4CuK_3$ Kupfer-acetyl-glycin-anilid-kalium (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 118.

$C_{20}H_{19}O_4N_4CuNa_3$ Kupfer-acetyl-glycin-anilid-natrium (P. Pfeiffer u. S. Saure) **157**, 119.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{13}O_2N$ 2-(0'-Oxyphenyl)-phenanthreno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 221.

$C_{21}H_{18}O_2N_4$ Di-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolonyl)-4,4'-methen (B. Schiedt) **157**, 222.

$C_{21}H_{18}O_6N_4$ 4,4′-Methenyl-1,1′-phenyl-5,5′-pyrazolon-3,3′-dicarbonsäure (B. Schiedt) **157**, 224.

$C_{21}H_{20}N_4O_2$ Di-1-(phenyl-3-methyl-5-pyrazolonyl)-methan (B. Schiedt) **157**, 222.

$C_{21}H_{23}O_4N$ p-Methoxy-äthoxybenzal-p-aminozimtsäure-äthylester (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 274.

C_{22}-Gruppe

$C_{22}H_{15}O_2N$ 2-(o′-Methoxyphenyl)-phenanthreno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 221.

$C_{22}H_{20}O_4N_2$ Tetracetyl-diamino-anthracen (B. Schiedt) **157**, 214.

$C_{20}H_{30}O_5N_2$ p,p′-n-Butoxy-methoxyazoxybenzol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 273.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{18}O_2$ 3,4-Diphenyl-5,7-dimethyl-cumarin (G. Wittig u. Mitarb.) **158**, 67.

C_{24}-Gruppe

$C_{24}H_{12}N_2$ Di-acenaphteno-pyrazin (B. Schiedt) **157**, 216.

$C_{24}H_{22}O_3$ 2-Methoxy-4,6-dimethyl-α,β-diphenyl-zimtsäure (G. Wittig u. Mitarb.) **158**, 67.

— 24 III —

$C_{24}H_{10}N_2Br_2$ Di-(bromacenaphteno)-pyrazin (B. Schiedt) **157**, 216.

C_{25}-Gruppe

$C_{25}H_{14}N_2O_3$ 2-(p′-Nitrophenyl)-phenanthreno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 221.
2-(m-Nitrophenyl)-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 219.
2-(Nitrophenyl)-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 219.

$C_{25}H_{15}NO$ 2-Phenyl-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 219.

C_{26}-Gruppe

$C_{26}H_{15}O_3N$ 2-(3′,4′-Methylendioxyphenyl)-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 220.

$C_{26}H_{17}O_3N$ 2-(3′-Methoxy-4′-oxy)-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 220.
2-(3′-Oxy-4′-methoxy-phenyl)-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 220.

$C_{26}H_{23}O_3N_3$ p-Methoxy-methoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-p-azoanisol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 274.

C_{27}-Gruppe

$C_{27}H_{20}ON_2$ 2-(4′-Dimethylaminophenyl)-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 221.

$C_{27}H_{25}O_2N_3$ p-n-Propoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-p-azoanisol (C. Weygand u. Mitarb.) **158**, 274.

C_{28}-Gruppe

$C_{28}H_{16}N_2$ Di-phenanthreno-pyrazin (B. Schiedt) **157**, 216.

— 28 III —

$C_{28}H_{14}O_4N_2$ Anthrachinon-dihydroazin (B. Schiedt) **157**, 218.

$C_{28}H_{18}O_2N$ 2-Furyl-chryseno-oxazol (B. Schiedt) **157**, 220.

$C_{28}H_{31}O_3N$ Dimethylamino-äthanol-ester der 2-Methoxy-4,6-dimethyl-α,β-diphenyl-zimtsäure (G. Wittig u. Mitarb.) **158**, 68.

C_{29}-Gruppe

$C_{29}H_{20}O_2N_2$ Bis-(N-phenyl-oxindolyl)-methen (B. Schiedt) **157**, 224.

C_{31}-Gruppe

$C_{31}H_{22}O_2N_4$ Bis-(1,3-Diphenyl-5-pyrazolonyl)-4,4′-methen (B. Schiedt) **157**, 223.

C_{34}-Gruppe

$C_{34}H_{16}O_4N_4$ Indanthren-chinolin (B. Schiedt) **157**, 218.

C_{36}-Gruppe

$C_{36}H_{20}N_2$ Di-chryseno-pyrazin (B. Schiedt) **157**, 217.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany

NEUE FOLGE · BAND 158 · HEFT 9—12 (SCHLUSS-HEFT)

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie
herausgegeben von
H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.

Unter Mitwirkung von

O. DIELS-Kiel / H. VON EULER-Stockholm
F. A. HENGLEIN-Karlsruhe/B. / W. HÜCKEL-Breslau
H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn
B. RASSOW-Leipzig / W. RÖHRS-Berlin
R. SCHWARZ-Königsberg/Pr.
E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag
E. WEITZ-Gießen

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 15. Mai 1941